

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа энергетики

Отделение/НОЦ Отделение электроэнергетики и электротехники

Направление подготовки 13.04.02 – Электроэнергетика и электротехника

Профиль Оптимизация развивающихся систем электроснабжения

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Разработка плазмодинамического метода синтеза ультрадисперсного диоксида титана TiO_2, обладающего фотокаталитическими свойствами получения водорода

УДК: 661.88:544.556.1

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
5AM75	Бубнов Владислав Владимирович		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЭЭ	Сивков А.А.	д.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Латышева Е.В.	к.ф.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД	Куликова О.А.	к.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭЭ	Обухов С.Г.	д.т.н.		

Томск – 2019 г.

Запланированные результаты обучения

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Универсальные компетенции</i>	
P1	<i>Совершенствовать и развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровень, добиваться нравственного и физического совершенствования своей личности, обучению новым методам исследования, к изменению научного и научно-производственного профиля своей профессиональной деятельности.</i>
P2	<i>Свободно пользоваться русским и иностранным языками как средством делового общения, способностью к активной социальной мобильности.</i>
P3	<i>Использовать на практике навыки и умения в организации научно-исследовательских и производственных работ, в управлении коллективом, использовать знания правовых и этических норм при оценке последствий своей профессиональной деятельности.</i>
P4	<i>Использовать представление о методологических основах научного познания и творчества, роли научной информации в развитии науки, готовностью вести работу с привлечением современных информационных технологий, синтезировать и критически резюмировать информацию.</i>
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P5	<i>Применять углубленные естественнонаучные, математические, социально-экономические и профессиональные знания в междисциплинарном контексте в инновационной инженерной деятельности в области электроэнергетики и электротехники.</i>
P6	<i>Ставить и решать инновационные задачи инженерного анализа в области электроэнергетики и электротехники с использованием глубоких фундаментальных и специальных знаний, аналитических методов и сложных моделей в условиях неопределенности.</i>
P7	<i>Выполнять инженерные проекты с применением оригинальных методов проектирования для достижения новых результатов, обеспечивающих конкурентные преимущества электроэнергетического и электротехнического производства в условиях жестких экономических и экологических ограничений.</i>
P8	<i>Проводить инновационные инженерные исследования в области электроэнергетики и электротехники, включая критический анализ данных из мировых информационных ресурсов.</i>
P9	<i>Проводить технико-экономическое обоснование проектных решений; выполнять организационно-плановые расчеты по созданию или реорганизации производственных участков, планировать работу персонала и фондов оплаты труда; определять и обеспечивать эффективные режимы технологического процесса.</i>
P10	<i>Проводить монтажные, регулировочные, испытательные, наладочные работы электроэнергетического и электротехнического оборудования.</i>
P11	<i>Осваивать новое электроэнергетическое и электротехническое оборудование; проверять техническое состояние и остаточный ресурс оборудования и организовывать профилактический осмотр и текущий ремонт.</i>
P12	<i>Разрабатывать рабочую проектную и научно-техническую документацию в соответствии со стандартами, техническими условиями и другими нормативными документами; организовывать метрологическое обеспечение электроэнергетического и электротехнического оборудования; составлять оперативную документацию, предусмотренную правилами технической эксплуатации оборудования и организации работы.</i>

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа энергетики

Отделение/НОЦ Отделение электроэнергетики и электротехники

Направление подготовки 13.04.02 – Электроэнергетика и электротехника

Профиль Оптимизация развивающихся систем электроснабжения

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

(Подпись) (Дата) Обухов С.Г.
(Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
5AM75	Бубнову Владиславу Владимировичу

Тема работы:

Разработка плазмодинамического метода синтеза ультрадисперсного диоксида титана TiO_2, обладающего фотокалитическими свойствами получения водорода	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	15.01.2019г., №122/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе (наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).	Объектом исследования является коаксиальный магнитоплазменный ускоритель и синтезируемый с его помощью порошковый материал диоксид титана.
---	--

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Анализ проблем синтеза и получения высокодисперсного, незагрязнённого диоксида титана. 2. Разработка плазмодинамического метода синтеза ультрадисперсного диоксида титана на базе коаксиального магнитоплазменного ускорителя. 3. Исследование влияния режима буферной сепарации на структуру и фазовый состав.
<p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	
<p align="center">Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p>	
<p align="center">Раздел</p>	<p align="center">Консультант</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Доцент ОСГН, к.ф.н., Латышева Елена Владимировна</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Доцент ООД, к.т.н, Куликова Ольга Николаевна</p>
<p>Раздел на иностранном языке</p>	<p>Старший преподаватель ОИЯ, Марцева Татьяна Владимировна</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>Введение</p>	
<p>Глава 2 - Методика проведения экспериментов</p>	
<p>Заключение</p>	

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	
--	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЭЭ	Сивков А.А.	д.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
5AM75	Бубнов Владислав Владимирович		

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа энергетики

Направление подготовки 13.03.02 Электроэнергетика и электротехника

Уровень образования: магистр

Отделение Электроэнергетики и электротехники

Период выполнения: осенний / весенний семестр 2018 /2019 учебного года

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
05.03.19	Обзор литературы	30
02.04.19	Методика проведения исследований	20
23.04.19	Исследование работы плазмодинамической системы	30
22.05.19	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.	10
25.05.19	Социальная ответственность	10
		100

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЭЭ	Сивков А.А.	д.т.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭЭ	Обухов С.Г.	д.т.н.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа		ФИО	
5AM75		Бубнову Владиславу Владимировичу	
Школа	ИШЭ	Отделение	Отделение электроэнергетики и электротехники
Уровень образования	Магистратура	Направление	Электроэнергетика и электротехника
Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:			
1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих		Исследование выполняется на базе оборудования ТПУ, количество участников НИИ - 1 человек.	
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов		ГОСТ 14.322-83 Нормирование расхода материала. Основные положения; ГОСТ 51541-99 Энергосбережение. Энергетическая эффективность. Состав показателей. Общие положения.	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования		Отчисления по страховым взносам составляют 30% от ФОТ	
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:			
1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НИИ		Технико-экономическое обоснование НИИ	
2. Разработка устава научно-технической работы		Работа выполняется в рамках выпускной квалификационной работы, разработка устава не требуется	
3. Планирование процесса управления НИИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок		Планирование и организация работ по НИИ; расчет бюджета НИИ.	
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности		Определение научно-технического уровня работы	
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):			
1. Планирование работ 2. Бюджет проекта 3. Диаграмма Ганта			
Дата выдачи задания для раздела по линейному графику			

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Латышева Елена Владимировна	к.ф.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
5AM75	Бубнов Владислав Владимировичу		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
5AM75	Бубнову Владиславу Владимировичу

Школа	ИШЭ	Отделение	Отделение электроэнергетики и электротехники
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Электроэнергетика и электротехника

Тема ВКР:

Разработка плазмодинамического метода синтеза ультрадисперсного диоксида титана TiO_2 , обладающего фотокаталитическими свойствами получения водорода

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объектом исследования является плазмодинамический метод синтеза ультрадисперсного диоксида титана. Рабочей зоной является лаборатория. Область применения – лакокрасочная, пищевая, косметическая промышленность и т.д.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 27.12.2018) ГОСТ 22269-76. Система «человек-машина». Рабочее место оператора. Взаимное расположение элементов рабочего места. Общие эргономические требования. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.
2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	Выявленные вредные и опасные факторы: <ul style="list-style-type: none"> – недостаточная освещенность рабочей зоны; – превышение уровня шума; – повышенный уровень вибрации; – повышенная запыленность воздуха в рабочей зоне; – отклонение показателей микроклимата; – повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека.

3. Экологическая безопасность:	Влияние частиц порошка и газов, используемых при производстве на окружающую среду. Разработка решений по обеспечению экологической безопасности.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	<p>К основным причинам пожара и загорания при эксплуатации электроустановок относятся следующие:</p> <ul style="list-style-type: none"> – нарушение технологического процесса и неисправность оборудования; – неосторожное обращение с огнем и бытовыми электроприборами; – короткое замыкание электрических проводов и перегрев электрооборудования; – нарушение правил пожарной безопасности при производстве электро-газосварочных и других огневых работ. <p>Наиболее типичная ЧС: короткие замыкания в проводах и электрооборудовании.</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД	Куликова Ольга Александровна	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
5AM75	Бубнов Владислав Владимирович		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 137 с., 34 рис., 20 табл., 89 источников, 2 приложения.

Ключевые слова: магнитоплазменный ускоритель, плазмодинамический синтез, ультрадисперсный порошок диоксида титана.

Объектом исследования является коаксиальный магнитоплазменный ускоритель и синтезируемый с его помощью порошковый материал диоксид титана.

Цель работы – разработка плазмодинамического метода синтеза ультрадисперсного диоксида титана, обладающего фотокалитическими свойствами в целях получения водорода.

В процессе исследования проводились экспериментальные исследования по плазмодинамическому синтезу ультрадисперсного порошка диоксида титана, проводились исследования влияния энергетических параметров коаксиального магнитоплазменного ускорителя на характеристики ультрадисперсного порошка диоксида титана.

В результате проведенных исследований определен характер влияния начального омического сопротивления разрушаемой перемычки на энергетические параметры КМПУ, установлен наиболее эффективный режим работы системы плазмодинамического синтеза, определена зависимость размеров кристаллитов диоксида титана от подводимой к ускорителю энергии.

Степень внедрения: лабораторная установка.

Область применения: фотокалитические процессы, лакокрасочная промышленность, целлюлозно-бумажная промышленность, медицина, пищевая промышленность и т.д.

Значимость работы: Результаты исследования закономерностей формирования наночастиц диоксида титана являются основой для синтеза перспективных наноматериалов с заданными физико-химическими свойствами применяемых в нанобиотехнологиях и катализе. Синтезированные наночастицы диоксида титана в составе нанокомпозитов являются

эффективными для инаktivации вируса гриппа и могут быть использованы для создания лекарственных препаратов нового поколения.

В будущем планируется усовершенствование установки для увеличения производительности.

Содержание

Введение	13
Глава 1. Литературный обзор	15
1.1 Структура и физико-химические свойства диоксида титана.....	15
1.2 Термодинамические свойства TiO_2	17
1.3 Фотокаталитические свойства	20
1.4 Методы получения TiO_2	21
1.4.1 Микроволновый синтез	21
1.4.2 Сонохимический метод синтеза	22
1.4.3 Гидротермальный метод синтеза.....	23
1.4.4 Метод Золь – Гель	24
1.4.5 Мицеллярный метод.....	26
1.4.6 Плазмодинамический метод	29
1.5 Применение диоксида титана	30
1.5.1 Применение TiO_2 – наночастиц в каталитических процессах	31
1.6 Заключение по литературному обзору	35
Глава 2. Методика проведения исследований	37
2.1 Лабораторная установка	37
2.2 Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель, устройство и принцип действия	37
2.3 Экспериментальный стенд	42
2.4 Вспомогательная аппаратура	45
2.5 Процесс протекания плазмодинамического синтеза	47
2.6 Методы исследования полученного продукта.....	49
Глава 3. Исследование работы плазмодинамической системы.....	51
3.1 Плазмодинамический синтез оксидов титана.....	51
3.2 Предварительная сепарация продукта	55
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение...	76
4.1 Оценка перспективности НТИ.....	76
4.2 Планирование НТИ	81
4.3 Расчет бюджета НТИ	85

4.3.1 Расчет материальных затрат	85
4.3.2 Расчет заработной платы.....	86
4.3.3 Отчисления во внебюджетные фонды.....	86
4.3.4 Амортизационные отчисления	87
4.3.5 Накладные расходы	88
4.4 Анализ и оценка уровня НТИ	89
5 Социальная ответственность	93
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	93
5.2 Производственная безопасность	94
5.3 Экологическая безопасность	105
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	106
Заключение	109
Приложение А	111
Приложение Б.....	113
Список литературы	130

Введение

Актуальность темы исследования

Среди большого количества функциональных наноматериалов объектами исследования были выбраны наноразмерные порошки диоксида титана TiO_2 , представляющие большой интерес вследствие наличия комплекса особых и уникальных свойств, а также многочисленных практических применений. Нанодисперсный порошок диоксид титана применяется в обрабатывающей промышленности; в производстве красок, защитных покрытий, абразивов и полировки; в оптике (фотокатализаторы, покрытие линз); для защиты окружающей среды (очистка сточных вод, воздушные фильтры); а также в производстве строительных материалов, косметики (средства защиты от УФ-излучения), пластмасс, адсорбентов, солнечных батарей, стекла, зеркал и т.д. В частности, оксиды титана, в основном в виде наиболее часто встречающихся форм рутила и анатаза, отличаются высокой каталитической и биологической активностью и считаются перспективными материалами для осуществления искусственного процесса фотосинтеза. Вместе с тем, установлено значительное влияние условий получения порошков диоксида титана на его свойства. Таким образом, в связи с растущим спросом и расширением области применения наноматериалов, разработка метода синтеза нанодисперсных порошков диоксида титана является весьма актуальной задачей.

Цель диссертационной работы

Целью диссертационной работы является разработка плазмодинамического метода синтеза ультрадисперсного диоксида титана, обладающего фотокаталитическими свойствами получения водорода.

Достижение поставленной цели в данной работе достигается посредством решения следующих задач:

1. Анализ проблем синтеза и получения высокодисперсного, высокочистого диоксида титана.

2. Разработка плазмодинамического метода синтеза ультрадисперсного диоксида титана на базе коаксиального магнитоплазменного ускорителя.
3. Исследование влияния режима буферной сепарации на структуру, фазовый состав.

Основная идея метода получения

Перевод твердого прекурсора, а именно титана, в плазменное состояние, посредством сильноточного дугового разряда, с последующим гиперсверхзвуковым распылением синтезированного материала в кислородной (O_2) среде, кристаллизацией и получением ультрадисперсных порошков диоксида титана.

Научная новизна

1. Разработана система на основе импульсного высоковольтного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с титановыми электродами, предназначенная для инициирования дугового разряда с целью электроэрозионной наработки титана с поверхности УК и реализации процесса прямого плазмодинамического синтеза и получения ультрадисперсного диоксида титана в атмосфере аргон (50%) + кислород (50%).
2. Экспериментально доказана возможность получения плазмодинамическим методом на основе КМПУ с титановым стволом и ЦЭ, ультрадисперсного диоксида титана, обладающего фотокаталитическими свойствами.
3. Регулирование гранулометрического и фазового состава продукта, параметров кристаллической структуры путем изменения параметров контура электропитания и зарядного напряжения емкостного накопителя.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Структура и физико-химические свойства диоксида титана

Диоксид титана (TiO_2) – бесцветный кристаллический порошок (желтеет при нагревании). Для технических целей применяется в раздробленном состоянии, представляя собой белый порошок. Существует в виде нескольких кристаллических модификаций, в природе можно встретить анатаз, рутил и брукит. Последний промышленно практически не производится и в природе встречается крайне редко, а анатазная форма также существенно уступает по производству рутильной. Анатаз и рутил обладают тетрагональной сингонией, а брукит имеет ромбическую сингонию. Характеристики кристаллической решетки трех основных модификаций приведены в таблице 1.1 [1]

Таблица 1.1. Характеристики кристаллической решетки модификаций TiO_2

Параметр	Рутил	Анатаз	Брукит
Тип сингонии	Тетрагональная	Тетрагональная	Ромбическая
Параметр элементарной решетки, нм	$a = 0,4593$ – $c = 0,2959$	$a = 0,3785$ – $c = 0,9486$	$a = 0,5145$ $b = 0,9184$ $c = 0,5145$
Плотность, г/см ³	4,23	4,05	4,10
Число формульных единиц в ячейке	2	4	8

Основой кристаллической решетки этих модификаций являются октаэдры TiO_6 , т.е. каждый ион Ti^{4+} окружен шестью ионами O^{2-} , а каждый ион O^{2-} окружен тремя Ti^{4+} [2]. Октаэдры расположены таким образом, что могут иметь общие грани или вершины. В структуре рутила на один октаэдр приходится 2 общих грани, а в структуре анатаз 4 (Рисунок 1.1а и 1.1 б), модификация рутила является более плотноупакованной. Кристаллическая структура брукита состоит из листов гексагональной и кубической упаковок ионов титана и кислорода, образуя так называемую топазовую плотнейшую упаковку. В каждом слое такой упаковки между ионами кислорода в

шестерной координации находятся ионы титана, образующие зигзагообразные цепочки октаэдров (Рисунок 1.1 в).

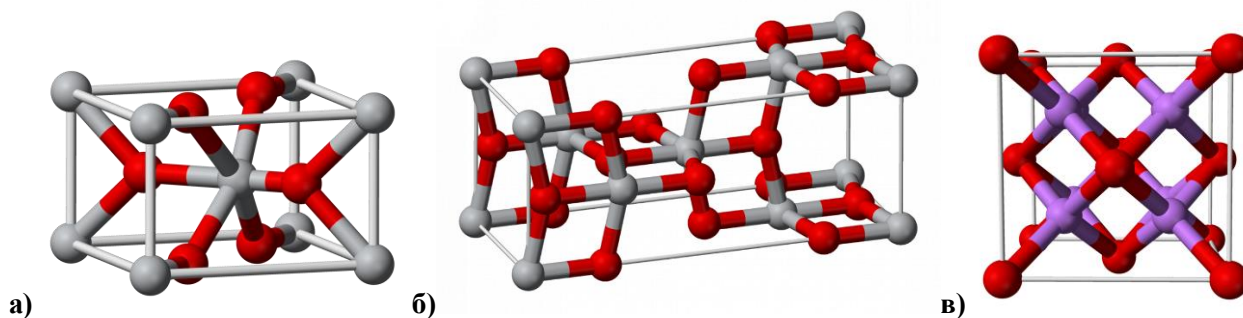


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура а - рутила, б -анатаза, в - брукита (серым цветом обозначены атомы титана, красным – кислорода)

Диоксид титана является полупроводниковым соединением, и каждая кристаллическая модификация характеризуется своим значением ширины запрещенной зоны: рутил - 3,0 эВ; анатаз - 3,2 эВ; брукит - 3,3 эВ.

Известно, что наиболее термодинамически стабильной модификацией является рутил. При нагревании анатаз и брукит необратимо переходят в данную модификацию, температура перехода от 400 до 1000°C. Следует отметить, что стабильность кристаллических модификаций зависит также от размера образующих ее кристаллитов. По данным авторов [3] экспериментально показано, что анатаз обладает большей термодинамической стабильностью, когда размер частиц TiO_2 не превышает 35 нм. Модификация брукита проявляет стабильность когда размер частиц находится в диапазоне от 11-35 нм, а модификация рутила когда размер превышает 35 нм [4]. Диоксид титана амфотерен, (реагирует главным образом с концентрированными кислотами).

Гидратированный диоксид $\text{TiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от условий получения может содержать переменные количества связанных с титаном гидроксигрупп, структурную воду, кислотные остатки и адсорбированные катионы. Полученный на холоде свежесажженный $\text{TiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворяется в разбавленных минеральных и сильных органических кислотах, но почти не растворяется в растворах щелочей.

При старении осадки $\text{TiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ постепенно превращается в безводный диоксид, удерживающий в связанном состоянии адсорбированные катионы и анионы. Старение ускоряется кипячением суспензии с водой. Структура образующегося при старении TiO_2 определяется условиями осаждения (При осаждении аммиаком из солянокислых растворов при $\text{pH} < 2$ получаются образцы со структурой рутила, при $\text{pH} 2\text{—}5$ — со структурой анатаза, из щелочной среды — рентгеноаморфные. Из сульфатных растворов продукты со структурой рутила не образуются).

Безводный диоксид уже не растворяется ни в какой-либо кислоте, кроме плавиковой.

1.2 Термодинамические свойства TiO_2

Термодинамический подход к синтезу и свойствам наночастиц позволяет определить закономерности их образования, роста, свойств и их изменений в процессе фазовых переходов.

Рутил является стабильной фазой при высоких температурах, но в тонко гранулированных (наноразмерных) природных и синтетических образцах распространены анатаз и брукит. При нагревании происходят последовательные трансформации с сопутствующим укрупнением: анатаз переходит в брукит и затем в рутил, брукит в анатаз и рутил, анатаз в рутил, и брукит в рутил. Эти последовательные преобразования подразумевают очень близко сбалансированные энергетика как функцию от размера частиц. Поверхностные энтальпии трех полиморфов в значительной мере различны, так что переход в термодинамически стабильное состояние в нанометровом диапазоне может происходить в условиях, исключающих укрупнение, а анатаз и/или брукит стабильны при малых размерах частиц [5]. Тем не менее, изредка наблюдается аномальное поведение и непоследовательные результаты.

Хву и соавт. нашли, что кристаллическая структура TiO_2 -наночастиц во многом зависит от способа приготовления [6]. Для малых TiO_2 -наночастиц (< 50 нм), анатаз является более стабильным и преобразуется в рутил при $T > 973$ К. Банфилд и соавт. также обнаружили, что TiO_2 наночастицы с

кристаллической структурой анатаза и/или брукита трансформируются в рутил после достижения определенных размеров [5]. Они обнаружили, что фаза рутила становится стабильнее фазы анатаза при достижении размера частиц >14 нм. Уи и соавт. наблюдали медленную трансформацию фазы брукита в анатаз при температуре ниже 1053 К наряду с ростом гранул, и быстрые преобразования брукита в анатаз и анатаза в рутил между 1053 К и 1123 К, и быстрый рост гранул рутила, как доминирующей фазы, при температуре выше 1123 К [7]. Они пришли к выводу, что непосредственно брукит не может трансформироваться в рутил, а должен сначала превратиться в анатаз. Тем не менее, прямая трансформация нанокристаллов брукита в рутил наблюдалась выше 973 К в исследованиях Коминами и соавторами [8].

В более позднем исследовании Чжан и Банфилд обнаружили, что последовательная трансформация и термодинамическая стабильность фаз зависят от начального размера частиц анатаза и брукита, данные исследования проводились для изохорных и изотермических реакций [9]. Они пришли к выводу, что для наночастиц с одинаковыми размерами, анатаз был термодинамически более стабилен для размеров <11 нм, брукит - для размеров 11-35 нм, а рутил более стабилен при размере частиц >35 нм.

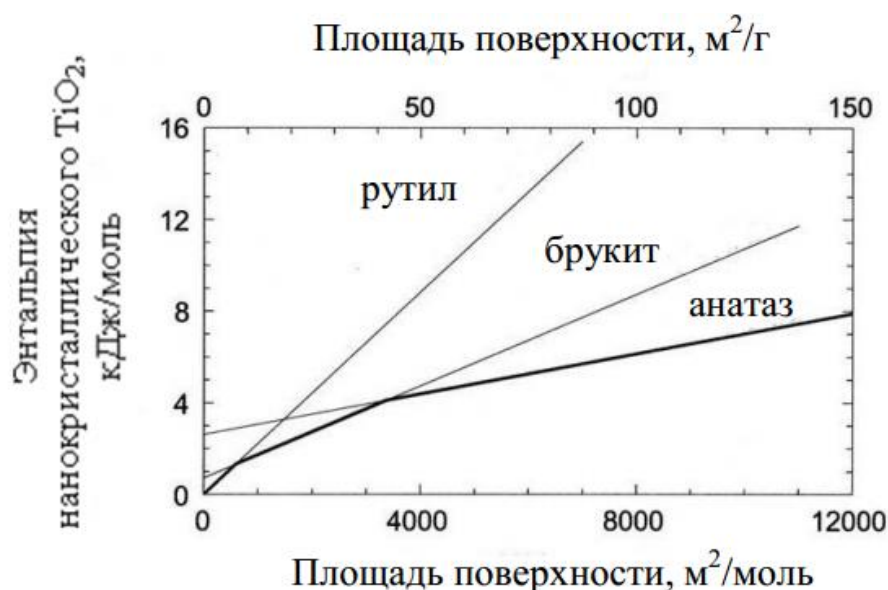


Рисунок 1.2 – Зависимость энthalпии нанокристаллического TiO_2 от площади поверхности.

Рэнад и др. исследовали энергетику полиморфов диоксида титана (анатаза, брукита и рутила) методом высокотемпературной калориметрии растворения, они обнаружили, что рутил был энергетически устойчив со значением площади поверхности (рисунок 1.2) $< 592 \text{ м}^2/\text{моль}$ ($7 \text{ м}^2/\text{г}$ или $> 200 \text{ нм}$), брукит энергетически стабилен для значений от 592 до $3174 \text{ м}^2/\text{моль}$ ($7\text{--}40 \text{ м}^2/\text{г}$ или $200\text{--}40 \text{ нм}$) и анатаз энергетически стабилен при большей площади поверхности или меньшем размере ($< 40 \text{ нм}$). Значения энергий анатаза и рутила пересекаются при площади поверхности частицы $1452 \text{ м}^2/\text{моль}$ ($18 \text{ м}^2/\text{г}$ или 66 нм). Для предположенной сферической частицы, рассчитанный средний диаметр рутила и брукита с площадью поверхности $7 \text{ м}^2/\text{г}$ составил 201 и 206 нм , соответственно, а для брукита и анатаза с площадью поверхности $40 \text{ м}^2/\text{г}$ составил 36 и 39 нм . Различия в размерах частиц при одном и том же значении удельной поверхности объясняется существованием различий в плотности. Если фазовая трансформация происходила без дальнейшего огрубления, размер частиц должен быть меньше после трансформации. Фазовая стабильность в термодинамическом смысле регулируется свободной энергией Гиббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) вместо энтальпии. Для нанокристаллического TiO_2 , если первоначально образовывался брукит с площадью поверхности $> 40 \text{ м}^2/\text{г}$, это могло быть метастабильное состояние по отношению к обеим фазам и к анатазу, и к рутилу, и последовательность перехода брукита в анатаз и потом в рутил в течение огрубления дисперсности энергетически снижалась. Если первоначально сформирован анатаз, он может укрупняться и трансформироваться сначала в брукит (при $40 \text{ м}^2/\text{г}$), а затем в рутил. Энергетически движущая сила последней стадии (переход брукита в рутил) очень мала, это объясняет природное сохранение грубого брукита. И напротив, отсутствие крупнозернистого анатаза согласуется с гораздо большей движущей силой для преобразования его в рутил [8]. Ли и др. показали, что фазовое превращение анатаза только в рутил происходит в диапазоне температур от 973 до 1073 К [10]. Размеры частиц и анатаза, и рутила увеличивались с повышением температуры, но темпы роста

для них были различны. Частицы рутила имели гораздо более высокий темп роста, чем частицы анатаза. Темпы роста частиц анатаза стабилизировались на уровне 800°C. Частицы рутила, после зарождения, быстро росли, в то время как размер частиц анатаза остался практически неизменным. Чем меньше исходный размер частиц анатаза, тем ниже температура перехода. С повышением температуры наблюдалось увеличение сжатия решетки анатаза. Большие значения без искажения существовали в образцах с меньшим размером частиц. Наблюдаемые значения энергий активации составили для 23, 17 и 12 нм TiO_2 наночастиц 299, 236, и 180 кДж/моль, соответственно. В тонких наночастицах наблюдалось снижение термической стабильности, что в первую очередь обусловлено снижением энергии активации, как размер-связанных энтальпий поверхности, и увеличением энергии напряжения.

1.3 Фотокаталитические свойства

Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии с возможным получением водорода из воды на сегодняшний день является одной из широко разрабатываемых технологий. Возможность проведения данного процесса показали японские исследователи Honda и Fujishima в 1972 году при облучении водной суспензии TiO_2 . В данной работе облучение проводилось с использованием ультрафиолетового источника [11], в настоящее время разрабатываются способы, позволяющие использовать видимый диапазон излучения, чтобы данный процесс мог происходить под действием солнечного излучения.

Термодинамика процесса разложения воды до водорода и кислорода имеет положительное значение энергии Гиббса – 237,1 кДж/моль [12]. Ширина запрещенной зоны используемого полупроводникового материала в данном случае должна быть ниже 2.0 эВ. Также фотокаталитическое получение водорода возможно, только когда дно зоны проводимости полупроводника расположено в более отрицательной области, чем потенциал восстановления водорода, а потолок валентной зоны – в более положительной области потенциалов, чем потенциал получения кислорода [12]. Таким образом, для

протекания данной реакции энергия поглощенного фотона должна быть не менее 1,23 эВ, а ширина запрещенной зоны полупроводника, по данным авторов [13], для эффективного каталитического процесса не должна превышать 2,0 эВ.

Одним из главных недостатков фотокаталитического получения водорода является необходимость отделения водорода от кислорода, который также выделяется при данной реакции. Снизить количество выделяемого кислорода, возможно за счет эффективного связывания фотогенерированных дырок, которые участвуют в процессе его образования. Использование жертвенных реагентов, таких как спирты или красители, позволяет значительно уменьшить количество образовавшегося кислорода[14].

1.4 Методы получения TiO_2

Согласно [14], к методам получения данного материала относятся:

- микроволновый синтез;
- сонохимический синтез;
- гидротермальный синтез;
- метод Золь-гель;
- мицеллярный метод;
- плазмодинамический метод;

1.4.1 Микроволновый синтез

Диэлектрический материал может быть обработан при помощи энергии, находящейся в форме высокочастотных электромагнитных волн. Основные частоты микроволнового нагрева находятся в диапазоне от 900 до 2450 МГц. Механизм взаимодействия микроволнового излучения с веществом заключается в поглощении последним энергии электромагнитного излучения и рассеяния её в виде тепла[15]. Преимущества микроволнового метода в отличие от традиционного термического – это объемные и временные градиенты, быстрота и равномерность нагрева реакционной смеси, превышение температуры кипения, соответствующей давлению в системе,

локальные эффекты. Т.е. основными преимуществами использования микроволн в промышленной переработке являются быстрый теплообмен, объемное и селективное нагревание. Микроволновое излучение применяется для приготовления TiO_2 наноматериалов различной формы и морфологии [16]. Корради и соавт. обнаружили, что коллоидные суспензии наночастиц диоксида титана (наностержни и нанотрубки с диаметром 8-12 нм и длиной 200-1000 нм) могут быть приготовлены в течение короткого времени от 5 мин до 1 ч при помощи микроволнового излучения, в то время, как при обычном методе синтеза: принудительного гидролиза при 195°C требуется от 1 до 32 ч [17].

1.4.2 Сонохимический метод синтеза

Сонохимические методы используют при синтезе наноструктурированных материалов, включающих переходные металлы с большей удельной поверхностью, сплавы, карбиды, оксиды и коллоиды. Химическое воздействие ультразвука относится к непрямому взаимодействию с молекулярными состояниями. Сонометрия возникает из акустической кавитации: образования, роста и импlosionного схлопывания пузырьков в жидкости. Кавитационный коллапс производит сильный локальный нагрев ($\sim 5000\text{ K}$), высокое давление ($\sim 1000\text{ атм}$), и огромные скорости нагрева и охлаждения ($>100\text{ K/c}$). Сонохимический метод широко применяют для приготовления наноматериалов из TiO_2 [18]. Юи и со авторы при помощи сонохимического метода получили высоко фотоактивные наночастицы TiO_2 для фотокатализаторов с фазами анатаза и брукита, проводя гидролиз тетраизопропоксида титана в чистой воде или в смеси раствора $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ с соотношением 1:1 под ультразвуковым излучением [19]. Хуанг и др. обнаружили, что наночастицы TiO_2 в кристаллических модификациях анатаза и рутила, а также их смеси могут быть селективно синтезированы из различных предшественников с помощью ультразвукового излучения в зависимости от температуры реакции и природы используемого предшественника [20].

1.4.3 Гидротермальный метод синтеза

Гидротермальный синтез обычно проводится в автоклавах с тефлоновым покрытием или без него при контролируемой температуре и давлении в водном растворе. Температура может быть повышена до значений, превышающих температуру точки кипения воды, что достигается давлением насыщенных паров. Температура и количество добавляемого раствора в автоклав в значительной степени определяют создаваемое внутреннее давление. Этот метод широко используется для производства мелких частиц в керамической промышленности, в том числе и для получения TiO_2 наночастиц [21]. Наночастицы TiO_2 можно получить путем гидротермальной обработки пептизированных осадков предшественников титана с водой. В работе [21] осадок получали путем добавления 0,5 М раствора бутилата титана в изопропанол в деионизированную воду ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}]=150$), а затем они были пептизированы при 70°C в течение 1 ч в присутствии гидроокиси тетраалкиламмония (пептизатора). После фильтрации и обработки при 240°C в течение 2 ч, полученный порошок промывали деионизированной водой и абсолютным этанолом с последующей сушкой при температуре 60°C . При одинаковых концентрациях пептизатора, размер частиц уменьшается при увеличении длины алкильной цепи. Химическая природа пептизатора и его концентрация оказывают влияние на морфологию частиц. В другом примере [22] TiO_2 наночастицы были получены по гидротермальной реакции алкоксида титана в кислом этанол-водном растворе: ТТІР по каплям добавляли к смеси этанола с водой, содержащей азотную кислоту, при $\text{pH} = 0,7$. Реакцию проводили при 240°C в течение 4 час. Наночастицы TiO_2 , синтезированные в данных условиях, представляли собой наночастицы со структурой анатаза. Размеры частиц составляли 7-25 нм и контролировались путем регулирования концентрации предшественника титана и состава растворителя.

1.4.4 Метод Золь – Гель

Одним из наиболее универсальных методов получения диоксида титана является золь-гель синтез [23]. В типичном золь-гель процессе коллоидная суспензия или золь образуются в результате гидролиза и реакции полимеризации из предшественников, которыми обычно выступают неорганические соли металлов или металлоорганические соединения, такие как алкоксиды металлов. Полная полимеризация и убыль растворителя приводят к переходу из жидкого золя в твердую фазу геля. Аэрогели, материалы с высокой пористостью и очень низкой плотностью материала, получают при удалении растворителя из влажного геля при сверхкритических условиях.

Наиболее широко распространен золь-гель метод по получению наночастиц диоксида титана путем гидролиза предшественника, содержащего титан в степени окисления (+4). Этот метод удобен тем, что благодаря варьированию разных параметров синтеза в довольно мягких условиях: водная среда, небольшой температурный диапазон (0-100 °C), pH среды, можно получать наночастицы диоксида титана с различной структурой, размером, текстурными характеристиками и морфологией [24]. Данный процесс обычно проходит через этап гидролиза алкоксида титана (IV), катализируемого кислотой, с последующей конденсацией [25-30]. Образование трёхмерных полимерных скелетов с близкой упаковкой является результатом развития Ti-O-Ti цепей. Развитию Ti-O-Ti цепочек благоприятствует низкое содержание воды, медленное протекание гидролиза и избыток алкоксида титана в реакционной смеси. Плотны упакованные частицы первого порядка можно получить из образовавшегося трёхмерного скелета геля. Образованию $Ti(OH)_4$ способствует быстрый гидролиз при среднем количестве воды. Присутствие большого количества Ti-OH и недостаточное развитие трехмерных полимерных скелетов приводит к образованию рыхлых частиц первого порядка. Исследование кинетики роста наночастиц TiO_2 в водном растворе из тетраизопропоксида титана (TTIP), используемого в качестве

предшественника, показало, что константа скорости увеличивается с ростом температуры, что обусловлено температурной зависимостью вязкости раствора и равновесия растворимости TiO_2 [31]. Вторичные частицы образуются в результате эпитаксиальной самосборки первичных частиц при большем времени синтеза и при более высоких температурах, а также число первичных частиц на вторичной частице возрастает с течением времени. Средний радиус наночастиц TiO_2 увеличивается линейно во времени, согласно модели укрупнения Лифшица-Слиозова-Вагнера [32]. Высоко кристаллические наночастицы TiO_2 со структурой анатаз различного размера и формы могут быть получены при поликонденсации алкоксида титана в присутствии тетраметиламмония [33]. По типичной методике к находящемуся в трехгорлой колбе алкоксиду титана в спиртовом растворителе добавляется основание при 2°C , после чего полученный раствор нагревается до $50\text{--}60^\circ\text{C}$ и выдерживается в течение 13 дней или при температуре $90\text{--}100^\circ\text{C}$ в течение 6 часов. Далее полученные частицы подвергаются обработке в автоклаве при 175 и 200°C , что повышает кристалличность наночастиц TiO_2 .

Под руководством Сугимото и соавт. были проведены тщательные исследования с применением золь-гель метода для установления влияния параметров реакции на формирование наночастиц TiO_2 , т.е. на размер и форму [34]. Основной раствор $0,50\text{ M}$, служащий источником Ti , получен смешиванием ТТIP с триэтаноломином (ТЕОА) ($[\text{TTIP}]/[\text{TEOA}]=1:02$) с последующим добавлением воды. Исходный раствор разбавлен раствором, содержащем амины для регулирования формы, и затем выдерживался при 100°C в течение 1 дня и при 140°C в течение 3 дней. pH раствора регулируется добавлением HClO_4 или NaOH . Амины, используемые в качестве контролеров формы наночастиц TiO_2 , действуют как поверхностно-активные вещества. Эти амины включают ТЕОА, диэтилентриамин, триметилендиамин, триэтилентетраамин. Морфология наночастиц TiO_2 изменяется от кубической до эллипсоидальной при $\text{pH}>11$ с ТЕОА. Форма наночастиц TiO_2 эволюционирует в эллипсоидальную при pH выше 9,5 с диэтилентриамином и

с более высоким значением соотношения, чем с ТЕОА. Вторичные амины, такие как диэтиламин, и третичные амины, такие как триметиламин и триэтиламин, действуют в качестве комплексообразующих агентов ионов Ti (IV) и промотируют рост эллипсоидальных частиц при более низких соотношениях. Форма наночастиц TiO_2 также может быть отрегулирована от округлых треугольных кубов до кубов с острыми краями при помощи олеата натрия и стеарата натрия. Контроль формы относится к регулировке скорости роста разных кристаллических плоскостей наночастиц TiO_2 при помощи специфической адсорбции регуляторов формы на эти плоскости при разных значениях pH [35].

Чтобы избежать агломерирования приготовленных наночастиц TiO_2 в процессе кристаллизации, можно длительное нагревание при температуре ниже 100 °C [36]. Согласно исследованиям Чжана и Банфилда [37-38] при нагревании аморфного TiO_2 на воздухе может наблюдаться большое количество однофазных наночастиц диоксида титана со средним размером частиц от 7 до 50 нм. По данным Знаиди с соавторами, высокая кристалличность и узкое распределение наночастиц TiO_2 с разными модификациями по размерам была достигнута при синтезе золь-гель методом полунепрерывным способом [39-42], по данным Ким и др. - двухстадийным методом смешения и методом непрерывной реакции.

1.4.5 Мицеллярный метод

Агрегаты молекул ПАВ, диспергированные в жидкий коллоид, называются мицеллами при концентрации ПАВ, превышающих критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Критическая концентрация мицеллообразования - это концентрация поверхностно- активных веществ в растворе, при которой образуются мицеллы. В прямых мицеллах гидрофобные углеводородные цепи поверхностно-активных веществ ориентированы внутрь мицеллы, а гидрофильные группы ПАВ ориентированы в водную среду. Концентрация липидов, присутствующих в растворе, определяет

самоорганизацию молекул поверхностно-активных веществ и липидов. Липиды образуют единый слой на поверхности жидкости и диспергируются в раствор ниже ККМ. Липиды организуются в сферические мицеллы при первой ККМ (ККМ-I), в удлиненные трубы при второй ККМ (ККМ-II) и в трубы, уложенные в пластины, при третьей ККМ (ККМ-III). ККМ зависит от химического состава, в основном от соотношения площади головы и длины хвоста. Обратные мицеллы образуются в неводных средах, где гидрофильные группы головки направлены к ядру мицеллы, в то время как гидрофобные группы обращены наружу в неводную среду. ККМ для обратных мицелл не очевидна, так как количество агрегатов обычно мало, и они не чувствительны к концентрации ПАВ. Мицеллы обычно представляют собой глобулы, примерно сферической формы, но также возможны эллипсоиды, цилиндры. Форма мицелл является функцией молекулярной геометрии поверхностно-активных веществ и условий среды, таких как концентрации ПАВ, температура, pH и ионная сила. Прямые и обратные мицеллы широко используются для синтеза наночастиц [43-47]. Ким и др. провели статистическую экспериментальную разработку метода по оптимизации экспериментальных условий по приготовлению наночастиц TiO_2 [43]. Соотношения H_2O /ПАВ, H_2O /предшественник титана, концентрация аммиака, скорость подачи, температура реакции являлись важными параметрами регулирования размера и распределения по размерам наночастиц TiO_2 . Синтезированные наночастицы аморфного TiO_2 с диаметром 10- 20 нм трансформировались в фазу анатаза при 600°C и в более термодинамически стабильную фазу рутила при 900°C . Ли и др. разработали метод получения наночастиц TiO_2 по химической реакции между раствором TiCl_4 и аммиаком в обратной микроэмульсионной системе, состоящей из циклогексана, полинонилфенольного эфира (оксиэтилен)[44]. Полученные аморфные наночастицы TiO_2 преобразовывались в анатаз при нагревании при температуре от 200°C до 750°C и в рутил при температурах выше 750°C . Агломерация и рост также происходили при повышенных температурах.

Челнокоподобные кристаллические наночастицы TiO_2 были синтезированы Чжаном и др. путем гидролиза тетрабутоксид титана в присутствии кислот (соляной кислоты, азотной кислоты, серной кислоты и фосфорной кислоты) в NP-5 (Igepal CO-520) – обратных мицеллах циклогексана при комнатной температуре [47]. Кристаллическая структура, морфология и размер наночастиц TiO_2 в значительной степени контролировались условиями синтеза, было найдено, что ключевыми факторами, влияющими на формирование рутила при комнатной температуре, являются pH среды, тип используемой кислоты и микроокружение обратных мицелл. Агломерация частиц происходила при увеличении продолжительности реакции и повышении соотношений $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{NP-5}]$ и $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}-(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$. При использовании подходящей кислоты могут получаться также круглые наночастицы TiO_2 . В исследовании, проведенном Лимом и др., наночастицы TiO_2 были получены путем контролируемого гидролиза ТТИР в обратных мицеллах, сформированных в CO_2 с карбоксилатом перфторполиэфира аммония (PFPECOO-NH_4^+) (MW 587) и поли (диметиламино этилметакрилат блок-1Н,1Н,2Н,2Н-перфтороктил метакрилат) (PDMAEMA-b-PFOMA). Было обнаружено, что размер получающихся кристаллитов в присутствии обратных мицелл увеличивается либо при увеличении мольного отношения воды к ПАВ, либо предшественника к ПАВ. В описанных способах получения наночастиц TiO_2 наноматериалы, полученные при помощи мицелл и обратных мицелл, обычно имеют аморфную структуру, прокаливание необходимо для того, чтобы индуцировать высокую степень кристалличности. Однако этот процесс обычно приводит к росту и агломерированию наночастиц TiO_2 . По исследованиям Лина и соавторов [46] кристалличность наночастиц, синтезированных контролируемым гидролизом алкоксида титана в обратных мицеллах в углеводородном растворителе, может быть повышена при помощи прокаливания в присутствии мицелл при температурах значительно ниже, чем при традиционных методах прокаливания в твердом состоянии. Эта процедура

позволяет получить кристаллические наночастицы TiO_2 с неменяющимися физическими величинами и минимальной агломерацией.

1.4.6 Плазмодинамический метод

Плазмодинамический метод синтеза имеет существенное преимущество, в отличие от остальных методов – время проведения.

Данный метод синтеза TiO_2 реализуется в системе, основным составляющим которого является импульсный сильноточный высоковольтный коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ) с титановыми электродами, схема которого представлена на рисунке 1.3.

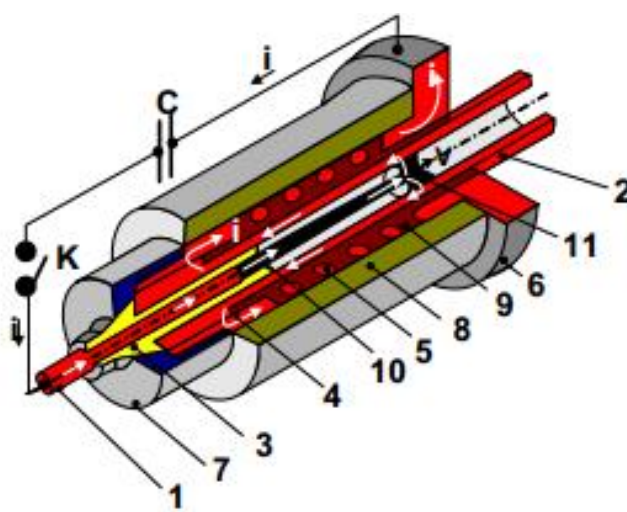


Рисунок 1.3 – Конструкция КМПУ: 1 – центральный электрод, 2 – электрод–ствол, 3 – изолятор центрального электрода, 4 – контактный цилиндр, 5 – соленоид, 6 – контактный фланец, 7 – обойма, 8 – корпус, 9 – изоляция, 10 –плазменный жгут–Z–пинч, 11 – круговая плазменная перемычка

Главными элементами конструкции являются: ускорительный канал, выполненный из титановой трубы; центральный электрод, представляющий из себя металлическую шпильку с титановой вставкой. Принцип действия данной установки заключается в следующем. При замыкании ключа происходит самопробой межэлектродного промежутка, образуется дуговой разряд с круговой плазменной перемычкой. Далее под действием магнитного поля плазменная структура ускоряется и вытягивается вдоль ствола, при этом происходит наработка материала (прекурсора) с

поверхности титанового ускорительного канала – электроэрозия. Ускоренная плазменная струя выбрасывается в камеру – реактор, заполненную в соотношении 50% O₂ + 50% Ar при давлении P=1,0 атм. Электропитание ускорителя осуществлялось от емкостного накопителя при зарядном напряжении U_{зар}=2,5 кВ и ёмкости конденсаторов C=14,4 мФ, что соответствует энергии W=45 кДж.

1.5 Применение диоксида титана

Диоксид титана, обладающий характерными ему свойствами, применяется в:

- **ЛКМ:** лаки, эмали, а также краски и покрытия на их основе: для отбеливания и для улучшения укрывистости, для защиты покрытий от разрушительных ультрафиолетовых лучей, для предотвращения старения плёнки и пожелтения окрашенных поверхностей.
- **Пластики** (например, оконные секции, садовая мебель, повседневные хозяйственные предметы, пластиковые детали для автомобильной отрасли): для обеспечения высокой белизны и интенсивности цвета, защита от старения и пожелтения материала, для улучшения сопротивляемости пластика к вредным воздействиям.
- **Бумага и картон:** как прямое средство для отбеливания и улучшения укрывистости бумажной пульпы, так и при производстве покрывающих бумагу средств.
- **Косметическая промышленность:** для защиты от ультрафиолетовой радиации в солнцезащитных кремах, для придания высокого отбеливающего и укрывистостного заглушающего эффекта зубной пасте, мылу и т.д.
- **Пищевая промышленность:** для придания высокого отбеливающего и укрывистостного эффекта продуктам, для защиты цвета и упаковки (пластик) продуктов от ультрафиолетового излучения.

- **Фармацевтическая промышленность:** пигментный диоксид титана, высокой химической чистоты, для придания высокого отбеливающего и укрывистосного эффекта в фармацевтике.

- **Другие сферы использования:** предохранение древесины (повышение атмосферостойкости с помощью оптической фильтрации вредной для древесины солнечной радиации), наполнение резины, стеклянных эмалей, стекла и стеклянной керамики, электрокерамики, очистка воздуха, сварочные флюсы, твердые сплавы, химические промежуточные соединения, материалы, содержащие диоксид титана, подходящих для использования при высоких температурах (например, противопожарная защита печей с форсированной тягой), аналитическая и опытная хроматография жидкостей.

1.5.1 Применение TiO_2 – наночастиц в каталитических процессах

Наиболее хорошо изученные кристаллические формы диоксида титана, анатаз и рутил, являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны 3,26 и 3,06 eV, соответственно. Когда энергия фотона поглощенного света выше, происходит переход электронов из валентной зоны в зону проводимости. Образующаяся пара электрон–дырка перемещается по поверхности TiO_2 , реагируя с молекулами, адсорбированными на поверхности. В результате образуются активные радикалы, такие как O_2^- , HOO^\bullet и HO^\bullet . Эти активные радикалы способны окислять C-H связи, что приводит к разрушению органических молекул. TiO_2 рассматривается как наиболее эффективный и экологически чистый фотокатализатор, который широко используется для фотодеградаций различных загрязняющих веществ [48-50]. TiO_2 фотокатализаторы также могут быть использованы в качестве бактерицидных агентов [50], а сильные окислительные способности диоксида титана под воздействием рентгеновского облучения могут быть использованы для уничтожения опухолевых клеток при лечении рака [49-50].

Фотокаталитические свойства TiO_2 наночастиц широко используются для создания самоочищающихся материалов. Устойчивость к появлению

пятен и самоочищающиеся свойства материалов проявляются благодаря различным типам поверхностей, обусловленным супергидрофильными или супергидрофобными свойствами поверхностей [51-53]. Поверхности определяются как супергидрофильные или супергидрофобные, если угол контакта поверхности и воды, больше 130° или меньше 5° , соответственно [54]. Наноматериалы из TiO_2 могут выполнять антиуалирующие функции на различных изделиях из стекла, таких как зеркала и очки, с супергидрофильными или супергидрофобными поверхностями [55-56]. Фэн и др. обнаружили обратимую супергидрофильность и супергидрофобность для плёнок из наностержней TiO_2 [57]. При облучении плёнок из наностержней TiO_2 УФ-светом фотогенерированные дырки реагировали с решетчатым кислородом с образованием на поверхности кислородных вакансий. Молекулы воды кинетически координированы к этим кислородным вакансиям, поэтому сферические капли воды заполняют канавки, расположенные вдоль наностержней, и распространяются по плёнке с углом контакта от $\sim 0^\circ$, что приводит к образованию супергидрофильных плёнок TiO_2 . После адсорбции гидроксильной группы поверхность переходит в энергетически метастабильное состояние. При помещении плёнки в темное место адсорбированные гидроксильные группы постепенно замещаются кислородом воздуха, а поверхность возвращается обратно в исходное состояние. Смачивание поверхности преобразует супергидрофильность в супергидрофобность [57].

Турнауэром и др. [58] были получены ультрананодисперсные наночастицы TiO_2 с кристаллическими модификациями анатаз и рутил, а также их смеси, для фотокаталитического разложения фенола. Показана наибольшая селективность в указанном процессе (очень низкая концентрация побочных продуктов *p*-бензохинона и гидрохинола) кванто-размерных частиц катализатора анатазной структуры, тогда как для рутила с таким же размером частиц селективность мало отличается от селективности грубодисперсного рутила. По мнению авторов, прокаливание является эффективным для

увеличения активности TiO_2 -катализаторов, так как оно способствует совершенствованию их кристаллической структуры.

Одним из наиболее важных направлений исследований для будущих чистых энергетических технологий является поиск эффективных материалов для производства электроэнергии и/или водорода. TiO_2 может поглощать свет в видимой области спектра и преобразовывать солнечную энергию в электрическую энергию для применений в составе солнечных батарей [59-60]. Например, группой Гретцеля была достигнута высокая эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую и составила 10,6% в DSSC (сенсibilizированные красителем солнечные батареи) технологии [61]. Наноматериалы из диоксида титана широко исследуются с целью применения в процессе расщепления воды и производстве водорода, что связано с подходящей электронной структурой полос, дающей окислительно-восстановительный потенциал воды [62-63]. При поглощении наночастицами диоксида титана света с большей энергией, чем ширина запрещенной зоны, генерируются дырки и электроны в валентной зоне и в зоне проводимости, соответственно. Фотогенерированные электроны и дырки вызывают окислительно-восстановительные реакции. Молекулы воды восстанавливаются электронами с образованием H_2 и окисляются дырками с образованием O_2 , что приводит к общему расщеплению воды. Важны значения и ширины запрещенной зоны, и потенциала проводимости, и валентных полос. В наночастицах диоксида титана дно зоны проводимости должно быть более отрицательным, чем потенциал восстановления H^+/H_2 (0В), в то время как потолок валентной зоны должен быть более положительным, чем окислительный потенциал $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1,23 В). Разность потенциалов в зонной структуры TiO_2 является необходимым термодинамическим требованием для протекания процесса. Зоны проводимости характерные для устойчивых оксидов фотокатализаторов из полупроводников устойчивых оксидов, где катион металла представлен конфигурациями d^0 и d^{10} и состоят из свободных орбиталей (LUMO) катионов металлов. С другой стороны, валентные зоны

состоят из $O2p$ орбиталей. Потенциал такой валентной зоны (около +3 эВ) значительно более положителен, чем потенциал окисления H_2O в O_2 ($E_0=1,23$ В). Широкое распространение получило применение TiO_2 наноматериалов при сенсбилизации с красителями или металлическими наночастицами при создании фотохромных устройств [63-67]. Использование диоксида титана в катализе сопряжено с решением задач по совершенствованию катализаторов: повышением их активности и селективности. Широкое распространение в промышленности ведущих зарубежных стран для очистки дымовых газов получили керамические блочные катализаторы марки DeNOx [68]. В качестве основных материалов для получения этого катализатора используют активный диоксид титана (анатаз), соединения вольфрама и ванадия (в конечном состоянии дающих оксиды данных металлов) и до десятка различных промоторов. Катализаторы выполняются в виде прямоугольных блоков поперечным сечением 150x150 мм и длиной 500-1000 мм. Количество каналов в блоке 20x20 или 33x33; размеры поперечного сечения каналов от 3,5x3,5 до 6x6 мм, толщина стенок от 0,3 до 1,2 мм. Поверхность катализатора от 430 до 680 m^2/m^3 . Катализаторы собираются в модули от 36 до 100 блоков. Ячеистая структура модуля и малая толщина стенок позволяют достигать большой поверхности катализатора и в то же время оказывают минимальное сопротивление газовым потокам. В последние десятилетия в зарубежных странах активно разрабатывается каталитический процесс рекуперации отходящего хлористого водорода в хлор и ценные хлорорганические соединения, где в качестве носителя используется диоксид титана со структурой рутил. Решением такой задачи в последние годы занимаются зарубежные промышленные компании такие, как Sumitomo, Bayer, BASF. Японскими учеными было показано, что в реакции окисления хлористого водорода (процесс Дикона) наиболее активным катализатором является RuO_2 , нанесенный на диоксид титана в модификации рутил. Высокая активность связана с близкими параметрами кристаллических решеток RuO_2 ($a=0.451$ нм, $c=0.311$ нм) и TiO_2 в

рутильной модификации ($a=0.459$ нм, $c=0.295$ нм). Функциональные свойства диоксида титана, определяющие использование его в различных областях, зависят от фундаментальных свойств, которые могут изменяться в зависимости от структуры TiO_2 , формы и размера частиц, их текстуры и морфологии. Для получения материала с требуемыми характеристиками необходимо изучение закономерностей его формирования в условиях синтеза.

1.6 Заключение по литературному обзору

В данном обзоре рассмотрены методы синтеза и физико-химические свойства диоксида титана, знания которых необходимы при получении наночастиц диоксида титана с определенными функциональными характеристиками. Рассмотрены основные факторы, влияющие на дисперсные параметры и фазообразование стабильных фаз диоксида титана (анатаза, брукита и рутила).

Как следует из анализа литературных данных, синтез наночастиц диоксида титана с заданными свойствами является перспективным путем получения материалов нового поколения.

Существует несколько способов получения наноразмерных частиц диоксида титана, но некоторым из этих методов присущи такие недостатки, как необходимость дополнительной обработки полученного продукта и длительное время протекания процесса. Некоторым методам присущ такой недостаток, как сложность в организации технологии получения диоксида титана, в случае необходимости комплексного подхода, кроме того имеет место сложность поддержания режима протекания процесса. Также, некоторые методы обладают большой энергозатратностью, малой производительностью, а отдельные методы несут вред для экологии.

В данной работе предлагается использовать плазмодинамический метод получения диоксида титана, который синтезируется в гиперскоростной (~ 2 км/с) в высокоточной (100 кА) импульсной (400 мкс) струе электроразрядной плазмы, которая формируется коаксиальным магнитоплазменным ускорителем с питанием от емкостного накопителя энергии. Такой метод

позволяет получать готовый продукт, при том, что время протекания процесса составляет порядка 0,5 мс, также данный метод не требует больших трудозатрат и энергозатрат, однако обеспечивает значительную производительность, кроме того технология метода не сказывается на экологии.

Глава 2. Методика проведения исследований

Методика плазмодинамического синтеза основана на генерации сверхзвуковой электроразрядной плазмы, где в головном скачке уплотнения плазменной струи обеспечивается создание экстремальных энергетических параметров для синтеза ультрадисперсных фаз различных материалов.

2.1 Лабораторная установка

Установка, на которой проводились исследования по плазмодинамическому синтезу ультрадисперсного порошка TiO_2 включает в себя коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ), предназначенный для генерации плазменного потока, камеру-реактор (КР), в пространство которой происходит истечение плазмы и буферную камеру (БК), предназначенной для сбора более дисперсного материала, а также экспериментальный стенд на основе емкостного накопителя энергии (ЕНЭ), который является источником питания импульсной нагрузки в виде КМПУ. Кроме того, установка включает в себя различную вспомогательную и регистрационную аппаратуру.

2.2 Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель, устройство и принцип действия

КМПУ представляет собой тип Z-пинч ускорителя, помещённый во внешнюю индукционную систему. Для детального рассмотрения всех узлов КМПУ на рисунке 2.1 представлен чертеж КМПУ в собранном виде.

Основной частью индуктора является соленоид, который размещен в прочном стеклопластиковом корпусе, надежно стянутый с помощью токоведущих шпилек и контактных фланцев. Такая индукционная система обеспечивает эффективное преобразование электромагнитной энергии в механическую (кинетическую) энергию метаемой массы за счет одновременного использования принципов электротермических механизмов, индукционной и кондукционной электродинамики.

Используемая индукционная система (индуктор), представлена на рисунке 2.2.

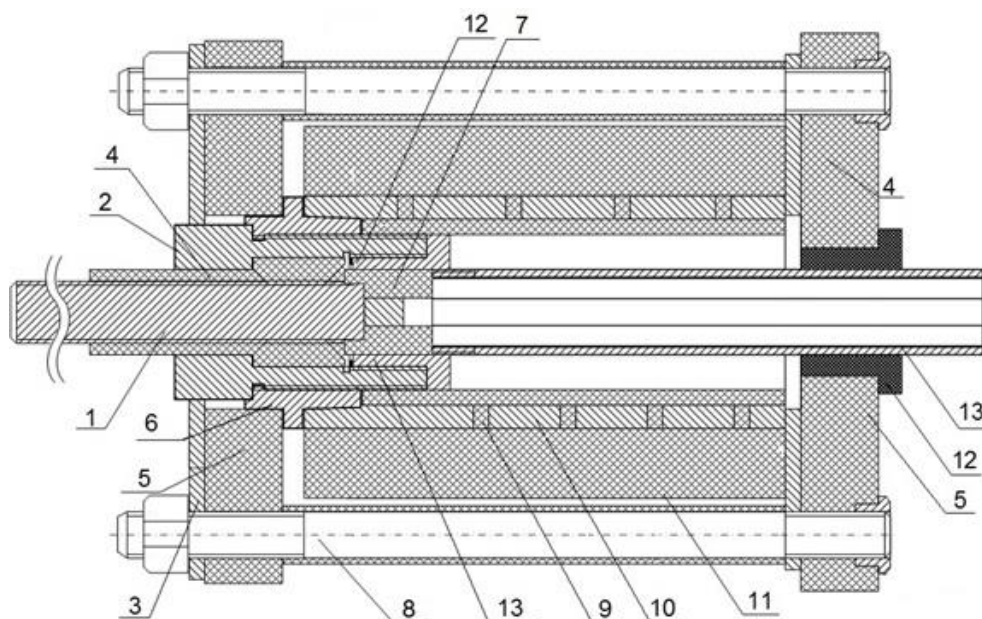


Рисунок 2.1 - Устройство КМПУ с титановым ускорительным каналом и центральным электродом

На рисунке 2.1 обозначены следующие элементы: 1) центральный электрод; 2) стальная обойма; 3) контактные фланцы; 4) изолятор центрального электрода; 5) стяжные фланцы; 6) контактная муфта; 7) титановая таблетка; 8) токоведущие шпильки; 9) межвитковая изоляция; 10) соленоид; 11) корпус индуктора; 12) уплотняющие втулки; 13) титановый электрод ствол.

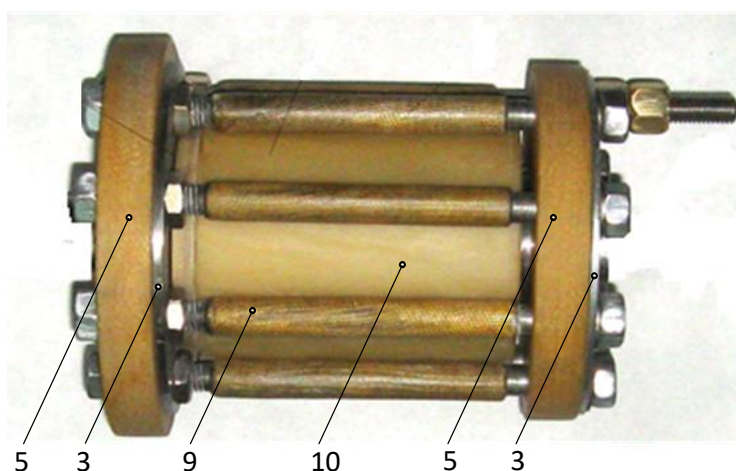


Рисунок 2.2 – Индукционная система

Z-пинч ускоритель состоит из внутреннего и наружного коаксиально расположенных электродов, где внутренний является центральным электродом (ЦЭ), а наружный представляет собой электрод-ствол. Электроды подключаются к источнику питания, которым является ЕНЭ (рассматриваемый в п.2.3).

Конструкция Z-пинч-ускорителя, используемая в настоящей работе, и ее элементы показаны на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – а) Z-пинч ускоритель в сборе; б) составные элементы Z-пинч ускорителя

Главными его частями являются центральный электрод с изолятором ЦЭ и наконечником ЦЭ, а также электрод-ствол. Внутреннее пространство электрода-ствола называется ускорительным каналом (УК). Диаметр и длина УК в экспериментах составляют $d_{\text{УК}}=12$ мм, $L_{\text{УК}}=235$ мм.

В вставке ЦЭ имеется цилиндрическое углубление со стороны УК, называемое каналом формирования плазменной структуры (КФПС). Оно предназначено для введения в него твердых прекурсоров в виде мелкодисперсных порошков и создания проводящей перемычки, путем напыления графитового слоя. Вставка ЦЭ плотно вставляется в УК охваченный стальной обоймой и герметизируется. В единую конструкцию Z-

пинч ускорителя его составные элементы соединяются с помощью стальной цилиндрической обоймы с резьбой на внутренне поверхности с целью обеспечения надежного электрического контакта.

КМПУ с внешней индукционной системой устанавливается в центральном отверстии крышки камеры-реактора (КР) с внешней ее стороны. При этом обеспечивается полная герметизация установки. Камера-реактор является пространством, в которое истекает плазменная струя. Герметизация позволяет проводить плазменные выстрелы при давлении газа в КР от 0,1 атм. до 5,0 атм. Для сбора более дисперсного вещества КР с помощью перепускного клапана и шланга соединена с буферной камерой (БК) в которой заблаговременно создается вакуум с помощью вакуумного насоса, представленного на рисунке 2.6. Выводы электродов КМПУ присоединяются медными шинами к коллектору силового контура ЕНЭ.

На рисунке 2.4 представлен чертеж экспериментальной установки, а на рисунке 2.5 – экспериментальная установка в полном сборе.

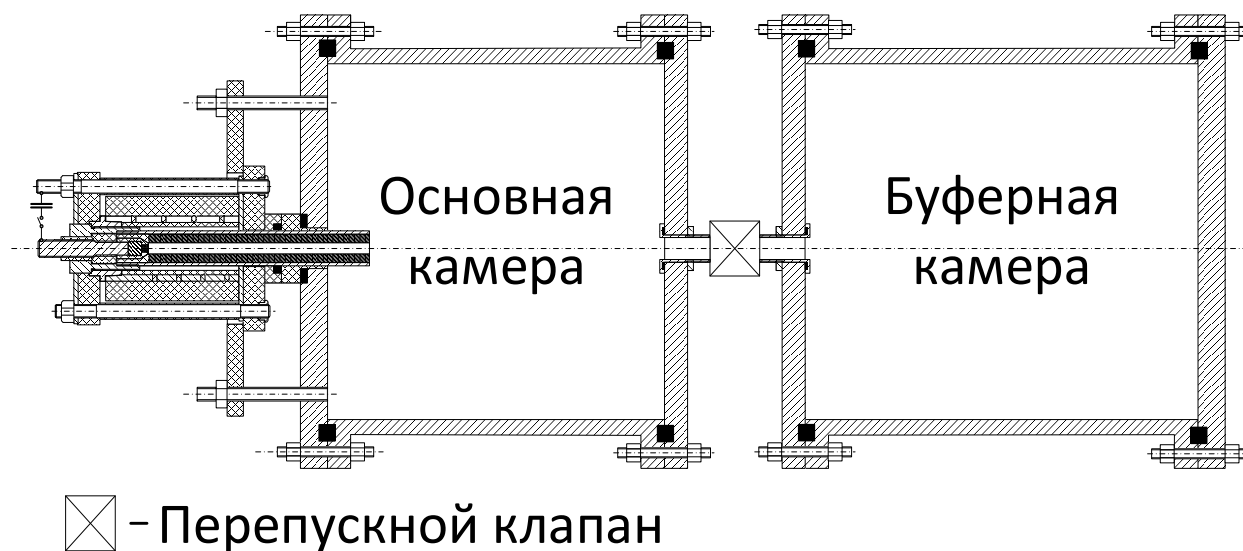


Рисунок 2.4 – Чертеж экспериментальной установки в полном сборе

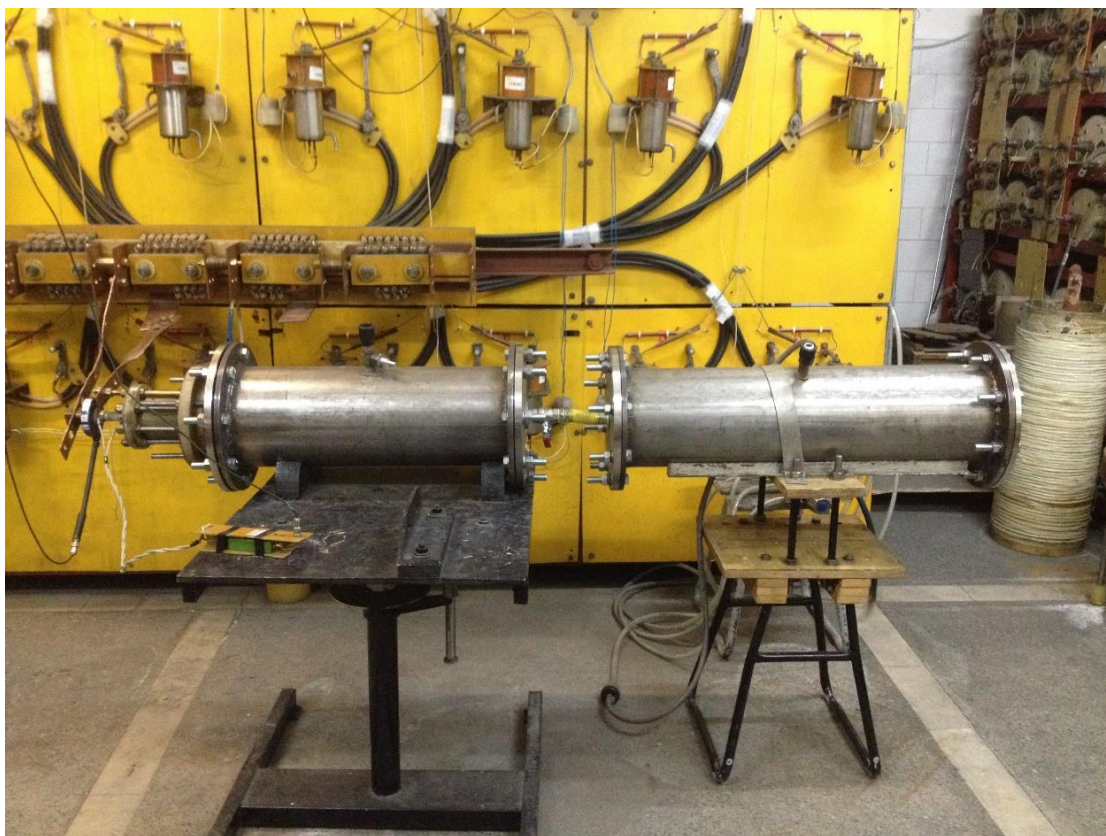


Рисунок 2.5 – Экспериментальная установка в полном сборе



Рисунок 2.6 – Вакуумный насос

2.3 Экспериментальный стенд

В экспериментальный стенд, принципиальная схема которого представлен на рисунке 2.7, входят система накопления энергии (ЕНЭ), система питания, система управления питанием и контроля зарядки и разрядки ЕНЭ, система синхронизации, система регистрации и система защиты. Такая комплексная система обеспечивает безопасное и корректное проведения экспериментов с возможностью управления параметрами процесса и измерения.

Емкостный накопитель энергии стенда выполнен на импульсных конденсаторах типа ИС5-200, суммарная емкость ЕНЭ составляет $C = 28,8$ мФ и зарядное напряжение $U_{зар} = 5$ кВ, а максимальная энергия накопления составляет $W = 360$ кДж. Зарядка накопителя осуществляется постоянным током 5мА, полученным из трехфазной сети путем параллельного соединения однофазных силовых трансформаторов и мостового выпрямителя. На рисунке 2.8 представлены фотоснимки ЕНЭ.

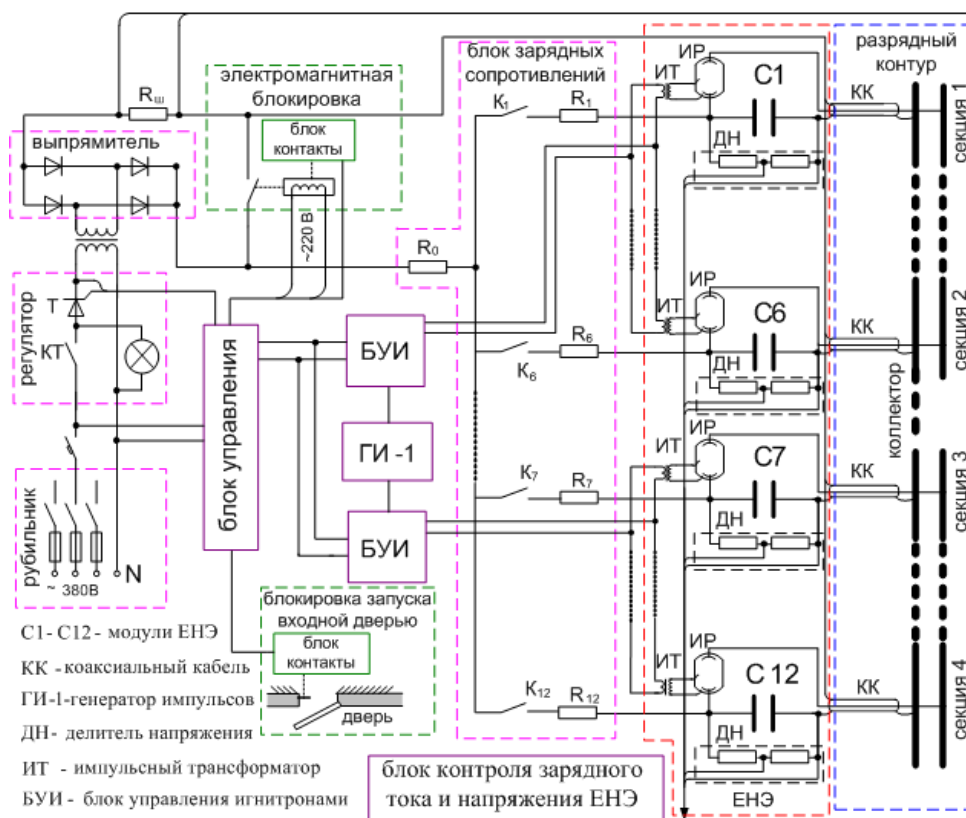


Рисунок 2.7 – Принципиальная схема экспериментального стенда

На рисунке 2.8 представлены фотоснимки ЕНЭ.

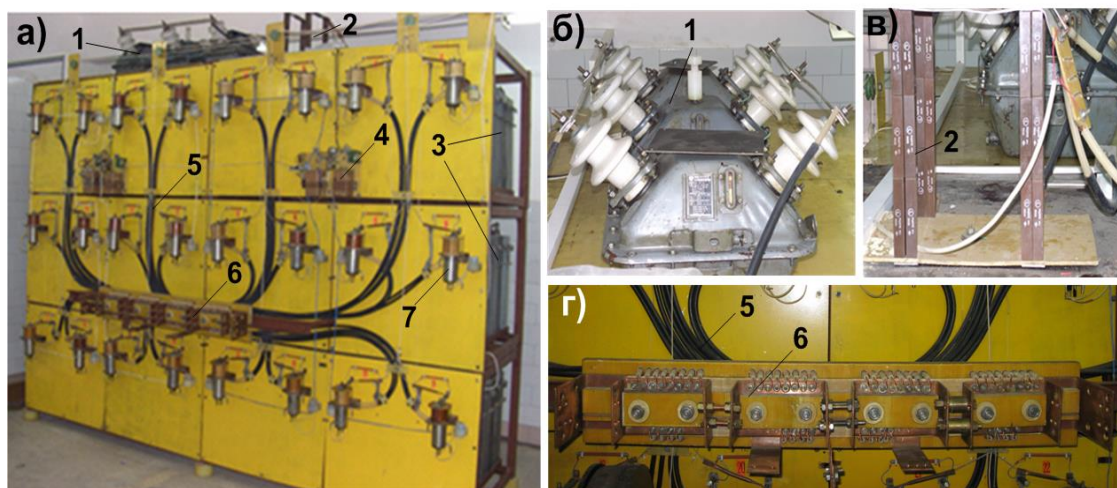


Рисунок 2.8 – а) внешний вид ЕНЭ, б – г) элементы ЕНЭ

На рисунке 2.8 обозначены элементы ЕНЭ, а именно: 1 – зарядный трансформатор, 2 – выпрямитель, 3 – батареи конденсаторов, 4 – блок управления игнитронами, 5 – разрядный контур, 6 – секционированный коллектор, 7 – управляемые игнитронные разрядники.

При проведении экспериментов использование ЕНЭ обеспечивает высокую эффективность передачи накопленной энергии, возможность регулирования характеристик импульса, позволяет использовать маломощные устройства зарядки. Регулирование зарядного напряжения осуществляется тиристорным регулятором. Разрядка модулей ЕНЭ осуществляется посредством их коммутации на шины сборного коллектора, состоящего из четырех секций, с отдельными блоками управлениями игнитронами (БУИ) на каждой, что позволяет запитать одну или несколько нагрузок импульсного характера одновременно с амплитудным значением тока порядка 100 кА. Каждый из разрядников запускается посредством поджигающего высоковольтного импульса, формирующегося индивидуально для каждого разрядника с помощью импульсного трансформатора. Управляющий импульс на БУИ подается по коаксиальному кабелю от генератора импульсов.

Работа лабораторной установки управляется через пульт управления, который состоит из блока управления (рисунок 2.9), контроль параметров

осуществляется через блок контроля (рисунок 2.10). В качестве синхронизирующей установки всей схемы ЕНЭ используется шестиканальный генератор задержанных импульсов (рисунок 2.11) с цифровым отчетом.

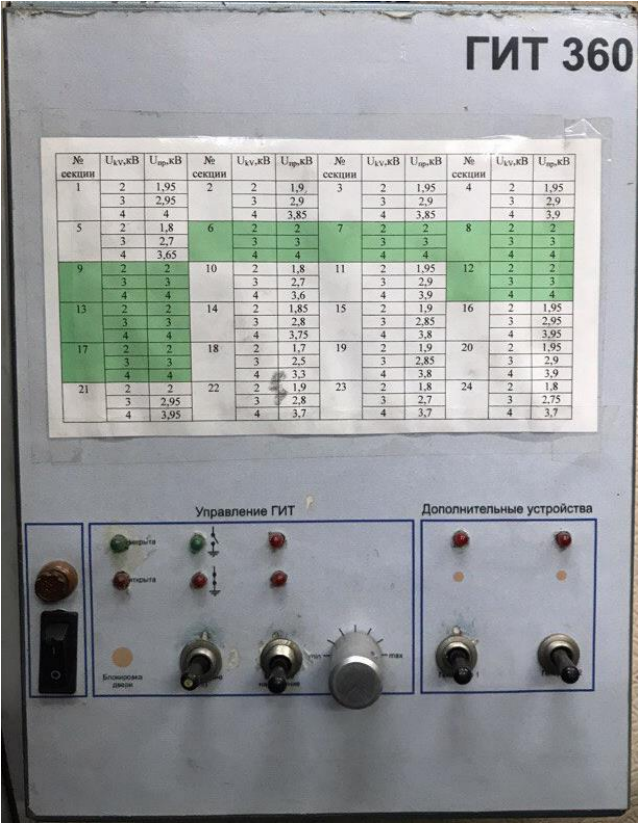


Рисунок 2.9 – Панель управления ЕНЭ



Рисунок 2.10 - Блок контроля

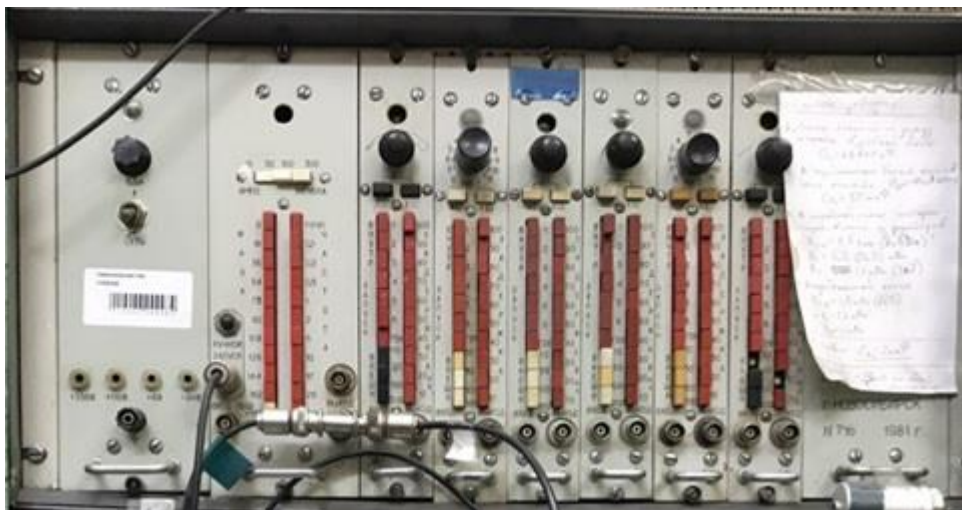


Рисунок 2.11 – Генератор задержанных импульсов

2.4 Вспомогательная аппаратура

Система регистрации, позволяющая определять величины токов и напряжений в течении экспериментов, состоит из совокупности устройств. Регистрация тока и напряжения производится с помощью двух осциллографов Tektronix TDS2012 (рисунок 2.12), данные значений напряжения на который приходят с омических делителей напряжения, а измерение значения тока, протекающего через коллектор и электроды КМПУ, осуществляется посредством трансформатора Роговского. Такой трансформатор позволяет регистрировать пропорциональный сигнал изменяющегося во времени значения тока, полученный с помощью используемой интегрирующей RC-цепи. Трансформатор Роговского при измерении импульсного тока обладает рядом преимуществ, такими как: высокая линейность и низкая инерционность, что позволяет регистрировать импульсы токов в широком частотном диапазоне, отсутствие насыщения при больших значениях тока, невосприимчивость к смещению по постоянному току, малая потребляемая мощность и низкая стоимость.



Рисунок 2.12 – Осциллографы Tektronix TDS2012

Кроме выше перечисленного дополнительного оборудования в экспериментах использовались 2 камеры. Первая камера (рисунок 2.13) является высокоскоростной, для фиксации динамики истечения плазменной струи, вторая камера типа web для наблюдения за лабораторной установкой в процессе проведения эксперимента.



Рисунок 2.13 – Высокоскоростная камера Photron

Также для визуализации, хранения и обработки, полученной камерами информации использовалась компьютерная техника.

2.5 Процесс протекания плазмодинамического синтеза

Процесс проведения эксперимента начинается с зарядки емкостного накопителя до требуемой величины напряжения $U_{ЗАР}$. После замыкания контура, представленного на рисунке 1.3, посредством управляемых разрядников (ключ К на рисунке 1.3), по контуру протекает ток разряда конденсаторных батарей, в которых была накоплена энергия. Нагрузка представляет собой индуктивный характер.

Момент замыкания ключа соответствует времени $t=0$ на развёртках осциллограмм напряжения $u(t)$ и тока $i(t)$, представленных на рисунке 2.14.

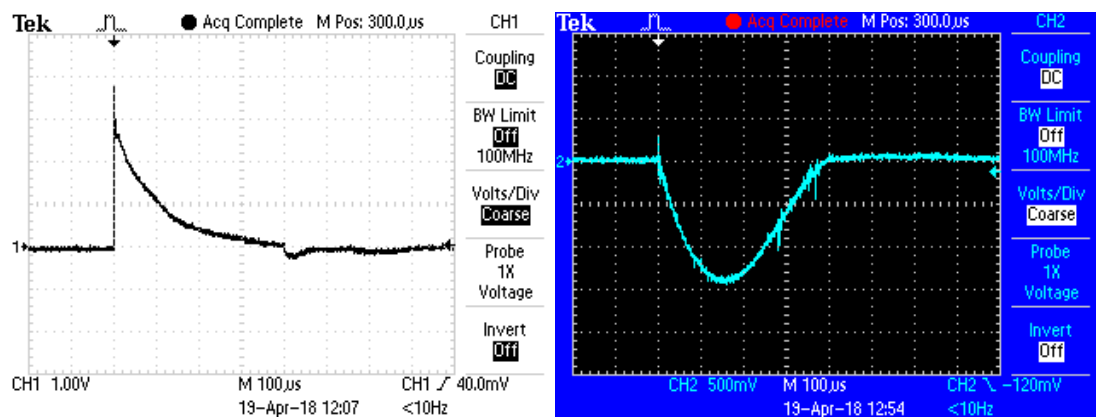


Рисунок 2.14 – Типичные осциллограммы напряжения дуги и тока разряда

После разрядки ЕНЭ происходит формирование потока плазмы, за счет пробоя межэлектродного промежутка. Через плазменный поток протекает ток I через центральный электрод и электрод-ствол. За счет протекания тока через проводник возникает магнитное поле, взаимодействующее с полем тока, который протекает по плазменной перемычке, и создает силу \vec{F} , которая направлена в противоположенную сторону мест подвода тока к электродам. Так как ток распределяется в среде, что на единицу объема действует сила: $\vec{j} \times \vec{B}$, тогда для определения силы действующей на весь объем необходимо взять интеграл по объему A :

$$\vec{F} = \int_A \vec{j} \times \vec{B} dA.$$

Данная сила направлена перпендикулярно к направлению протекания тока и силовым линиям магнитного поля. Токовая петля плазменной перемычки стремится к расширению, а именно к увеличению линейных размеров и к увеличению скорости распространения в коаксиальной системе. Самоудлиняющийся пинчующийся разряд, представляющий собой плазменный шнур, передвигается вдоль УК. То есть, за счет действующих одновременно электродинамических (кондукционный и индукционный) и электротермических механизмов происходит процесс преобразования электромагнитной энергии в кинетическую энергии плазмы.

Во время истечения и ускорения плазмы в УК происходит электроэрозионный износ титановой поверхности за счет высоких температур в местах замыкания дуги на поверхности УК. Далее материал, наработанный с поверхности УК, находясь в токовой оболочке разряда претерпевает изменение состояния из твердого в плазменное и, при токах равных 10^5 Ампер, ускоряется до скоростей равных несколько километров в секунду в виде плазменной электроэрозионной струи.

Процесс плазмодинамического синтеза диоксида титана протекает в скачке уплотнения головной ударной волны сверхзвуковой плазменной струи.

С фронтальной поверхности уплотнения головной ударной волны плазменной струи, истекающей с сверхзвуковой скоростью, происходит распыление продукта синтеза (TiO_2) в жидкой фазе, а затем протекает процесс кристаллизации ультрадисперсных частиц и их охлаждения. Размеры кристаллов зависят от условий охлаждения и закалки продукта, т.е. от начальной температуры и плотности среды, а также важна скорость распространения плазменной струи в пространстве камеры-реактора.

В нашем случае синтезированный продукт имеет достаточно широкий диапазон распределения частиц по размерам, от микрометров до нанометров. Данный факт объясняется тем, что система синтеза является импульсной и параметры определяющие размеры изменяются в широком диапазоне. Так в

хвостовой части импульсной плазменной струи температура и плотность плазмы снижается, что приводит к формированию крупной фракции.

Плазменная струя с гиперзвуковой скоростью истекает в объем герметичной камеры-реактора, заполненной кислородом при комнатной температуре и давлении от 0,1 до 1,0 атмосферы, после чего по истечению некоторого времени, порядка 10 секунд открывается перепускной клапан между КР и БК, в которой заблаговременно создан вакуум. За счет открытия клапана в буферную камеру втягиваются наиболее легкие (и соответственно мелкие) частицы порошка TiO_2 .

На рисунке 2.15 представлен фотоснимок БК после проведения эксперимента, на котором виден распыленный и осажденный порошок TiO_2 по стенкам камеры.



Рисунок 2.15 – Буферная камера после проведения эксперимента

2.6 Методы исследования полученного продукта

Синтезированный продукт плазмодинамического синтеза исследовался без предварительной подготовки следующими методами.

- Исследования фазового состава и кристаллической структуры получаемых порошкообразных проводился методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 ($\text{CuK}\alpha$ -

излучение). Рентгеноструктурный анализ фазового состава (РСА) проводился с помощью программы PowderCell 2.4 с использованием базы структурных данных PDF4+.

- Микроструктура, размер и форма частиц полученных материалов анализировалась методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) с использованием микроскопа Quanta 200 3D с приставкой энергодисперсионного анализа (EDAX) и Hitachi TM3000, и просвечивающей электронной микроскопии (TEM), в том числе высокого разрешения (HRTEM) на микроскопах Philips CM12 и Jeol JEM2100F соответственно.

- Химический состав исследовался с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D с приставкой энергодисперсионного анализа (EDAX), а также EELS-методики, основанной на регистрации спектра потерь энергии электронов. Данная методика реализована на базе просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM2010.

- Отжиг порошков реализован в печи Nabertherm LHT 02/18.

- Исследование фотокаталитических свойств проводилось с помощью потенциостата CH INSTRUMENTS 604e.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Выпускная квалификационная работа посвящена научно-технической разработке метода плазмодинамического синтеза на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) ультрадисперсного диоксида титана обладающего фотокаталитическими свойствами получения водорода.

Цель данного раздела заключается в определении перспективности научно-технического исследования, в организации планировании процесса НТИ, а также определении ресурсной и финансовой эффективности.

Достижение цели обеспечивается решением задач:

- оценка перспективности НТИ;
- планирование НТИ;
- расчет бюджета НТИ;
- оценка уровня НТИ.

4.1 Оценка перспективности НТИ

В современном мире возрастает востребованность увеличения функциональности и работоспособности техники во многих сферах, что требует организации получения нано-материалов, необходимых для производства, с качественно и количественно новыми уникальными свойствами.

Научной новизной является разработанная система получения ультрадисперсного диоксида титана, и исследованные свойства данного порошка. Такая разработка может заинтересовать и привлечь, как отечественные, так и зарубежные компании, непосредственно имеющие дело с данным материалом.

Отечественное производство диоксида титана отсутствовало вплоть до 2014 года. К отечественным производителям диоксида титана можно отнести: ОАО «Химпром», ООО «Титановые инвестиции», ранее ЧАО «Крымский титан».

К постоянным потребителям данного сырья можно отнести:

- лакокрасочную промышленность;
- целлюлозно-бумажная промышленность;
- косметическая промышленность;
- фармацевтическая промышленность;
- пищевая промышленность;

На текущий момент данный метод используется в Томском политехническом университете, так же в будущем его возможно использовать в промышленных целях.

Данный материал имеет большой спрос на рынке в различных сферах.

Таким образом, широкая востребованность и проблема производства ультрадисперсного диоксида титана подчеркивает актуальность исследований в данной области.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять конкурентам. Важно правильно оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

С этой целью может быть использована вся имеющаяся информация о конкурентных разработках:

- технические характеристики разработки;
- конкурентоспособность разработки;
- уровень завершенности научного исследования (наличие макета, прототипа и т.п.);
- бюджет разработки;
- финансовое положение конкурентов, тенденции его изменения и т.д.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления

для ее будущего повышения. В таблице 4.1 приведена оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений.

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1.Надежность работы	0,1	5	5	4	0,5	0,5	0,5
2.Пожаробезопасность	0,3	5	4	5	1,5	1,2	1,5
3.Функциональная мощность	0,2	4	5	4	0,8	1	0,8
4.Простота изготовления	0,1	5	4	4	0,5	0,4	0,4
5.Простота обслуживания	0,1	5	4	3	0,5	0,4	0,3
6.Качество продукта	0,2	5	4	3	0,5	0,4	0,3
Экономические критерии оценки эффективности							
7.Конкурентоспособность продукта	0,05	4	4	3	0,2	0,2	0,15
8.Цена	0,1	4	3	4	0,4	0,3	0,4
Итого	1	37	33	30	4,9	4	3,75

Критерии для сравнения и оценки ресурсоэффективности и ресурсосбережения, приведенные в табл. 1, подбираются, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации. Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны

составлять 1. Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i,$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента, B_i – вес показателя (в долях единицы), B_i – балл i -го показателя.

Из таблицы 1 видно, что разрабатываемый продукт конкурентоспособен, по сравнению с конкурентной продукцией.

4.1.3 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Результаты первого этапа SWOT – анализа представлены в таблице 4.2

Таблица 4.2 – Матрица SWOT

	<p>Сильные стороны научноисследовательского проекта:</p> <p>S1. Малая продолжительность получения конечного продукта</p> <p>S2. Низкая энергоемкость</p> <p>S3. Работа с лабораторными установками</p> <p>S4. Инновационность проекта, наличие патентов</p> <p>S5. Высокая конкурентоспособность продукта</p>	<p>Слабые стороны научноисследовательского проекта:</p> <p>W1. Малые объемы получаемой продукции</p> <p>W2. Отсутствие автоматизированной производственной линии</p> <p>W3. Высокая стоимость технологии</p>
--	--	---

Продолжение таблицы 4.2 – Матрица SWOT

Возможности: О1. Уникальность продукта синтеза О2. Новизна метода синтеза О3. Государственная поддержка научно – технических проектов в области нанотехнологий	1. Привлечение большего круга потребителей	2. Сокращение затрат на производство при помощи использования инновационных технологий 3. Занять пустующую нишу
Угрозы: Т1. Отсутствие спроса на новые технологии Т2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства Т3. Увеличение конкуренции	1. Более дешёвое производство	1. Максимальное качество в заданном ценовом диапазоне

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта, отображенную в таблице 4.3. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Возможно использование этой матрицы в качестве одной из основ для оценки вариантов стратегического выбора. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-».

Таблица 4.3 – Интерактивная матрица проекта.

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		S1	S2	S3	S4	S5
	O1	+	+	+	+	+
	O2	+	+	-	+	+
	O3	-	-	-	-	+
Угрозы проекта	T1	-	-	-	-	+
	T2	-	-	-	0	-
	T3	-	-	-	-	+
Слабые стороны проекта						
Возможности проекта		W1	W2		W3	
	O1	+	+		+	
	O2	0	-		-	
	O3	-	+		-	
Угрозы проекта	T1	+	-		-	
	T2	0	0		-	
	T3	+	+		+	

Из интерактивной матрицы видно, что необходимо сделать упор на последнюю сильную сторону проекта, а именно: «Высокая конкурентоспособность продукта», так как она соответствует сразу всем возможностям. Что касается слабых сторон проекта, то необходимо приложить усилия, для увеличения функциональности системы и повышение её универсальности. Ведь именно эти две слабости соответствуют большему числу угроз.

4.2 Планирование НТИ

Исходными данными для расчета является план выполнения работ, их трудоемкость и перечень исходных материалов.

Для определения трудоёмкости работы составляется перечень выполняемых этапов.

В данном пункте разрабатывается комплекс взаимосвязанных организационных, технических, технологических, плановых, экономических и других мероприятий, обеспечивающих выполнение программы внедрения в необходимые сроки при минимальных затратах труда, материально-технических и других ресурсов.

Планирование работы – это составление календарных планов выполнения комплексов работ, определение денежных средств, необходимых для их реализации, а также трудовых и материальных ресурсов [69].

Содержание работ в рамках технической подготовки внедрения:

1. определение структуры работ в рамках технического проекта;
2. определение участников каждой работы;
3. установление продолжительности работ;
4. построение графика осуществления технического проекта;
5. расчет затрат на осуществление технического проекта.

Основную часть стоимости разработки обычно занимают трудовые затраты, для расчета которых необходимо определение трудоемкости всех участников работы.

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения, ожидаемого (среднего) значения трудоемкости ($t_{ожі}$) используется следующая формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5},$$

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.;

$t_{\min i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\max i}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Примерный порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ представлен в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Этапы реализации проекта

Содержание работ	Продолжительнос ть работ, ожд/день			Исполнители
	t _{min}	t _{max}	t _{ож}	
1. ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫЙ ЭТАП				
1.1 Разработка и согласование технического задания	1	1	1	руководитель, студент
1.2 Составление плана работы, определение источников данных	2	2	2	студент
2. ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ				
2.1 Изучение информации о физико-химических свойствах TiO ₂ .	1	3	2	студент
2.2 Изучение информации о применении TiO ₂ .	1	3	2	студент
2.3 Изучение информации о известных методах получения TiO ₂ .	6	11	8	студент
2.4 Анализ результатов, выделение достоинств и недостатков методов получения TiO ₂ .	2	4	3	студент

Продолжение таблицы 4.4 – Этапы реализации проекта

2.5 Описание используемого метода плазмодинамического синтеза TiO ₂ .	2	4	3	студент
3. ЭКСПЕРЕМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ				
3.1 Проведение экспериментов.	7	15	10	студент
3.2. Оформление информации по опыт-листам	1	3	2	студент
4. ЗАВЕРШАЮЩИЙ ЭТАП				
4.1 Анализ полученного продукта	10	20	14	студент
4.2 Описание зависимости характеристик продукта от режима работы экспериментальной установки.	3	5	4	студент
4.3 Сдача отчета по НТИ	1	1	1	студент

В рамках планирования необходимо построить линейный график, который представляет собой диаграмму Ганта, которая приведена в приложении А.

Общая продолжительность НИР составила 52 рабочих дня ($t_{\text{раб}}$), при этом не учитывались выходные и праздничные дни. Для учета выходных и праздников переведем рабочие дни в календарные, для перевода воспользуемся формулой:

$$t_{\text{кал}} = \frac{t_{\text{раб}}}{K_{\text{пер}}} = \frac{52}{0,66} = 79 \text{ дней},$$

$t_{\text{кал}}$ - общая продолжительность НИР в календарных днях;

$t_{\text{раб}}$ - общая продолжительность НИР в рабочих днях;

$K_{\text{пер}}$ – переводной коэффициент равный 0,66.

Стоит отметить, что руководитель, помимо этапа разработки и согласования технического задания, принимал участие на всех этапах процесса проведения научно-технического исследования, однако его участие носило консультирующий характер, что позволяло корректировать весь процесс исследования.

Количество и продолжительность этапов работы можно видеть на диаграмме Ганта, приведенной в приложении А, которая показывает, что общая продолжительность дней составляет 52 дня, однако, с помощью переводного коэффициента рабочих дней в календарные было определено, что полная продолжительность исследования в календарных днях составила 79 дней.

4.3 Расчет бюджета НТИ

Формирование бюджета включает в себя:

- а) материальные затраты;
- б) затраты на оплату труда:
 - основная заработная плата;
 - дополнительная заработная плата;
- с) отчисления во внебюджетные фонды;
- д) амортизация;
- е) накладные расходы.

4.3.1 Расчет материальных затрат

Материальные затраты являются основными затратами на реализацию работы. Они отражают стоимость приобретенных материалов, которые входят в состав продукции и необходимых компонентов для осуществления работы.

Так как данное исследование выполняется на базе оборудования предоставленного ТПУ, материальные затраты состоят из расходов на канцелярию и некоторые расходные материалы

Результаты расчетов материальных затрат ($I_{\text{мат}}$) сведем в таблицу 4.5

Таблица 4.5 – Канцелярские расходы

Наименование	Ед. изм.	Количество материала, ед.	Цена за ед., руб.	Затраты, руб.
Ветошь 40 см	м.пог.	50	20	1 000

Продолжение таблицы 4.5 – Канцелярские расходы

Графитовая смазка 650 мл	шт.	2	610	1 220
Растворитель 646 0,5л.	шт.	4	55	220
Бумага формата А4	шт.	1000	0,4	400
Ручка	шт.	2	40	80
Карандаши	шт.	4	7	28
Картридж ч/б	шт.	1	600	600
Итого				3 548

4.3.2 Расчет заработной платы

Данную НИР выполняют 2 сотрудника: руководитель и студент.

Необходимо рассчитать расходы на оплату труда для руководителя. Руководитель является профессором и доктором технических наук, его заработная плата как руководителя проекта составляет 400 рублей/час (с учетом районного коэффициента).

Количество рабочих часов, отведённых на ведение руководителем выпускной квалификационной работы студента магистра составляет 25 часов.

Тогда:

$$З_{\text{полн}} = T_{\text{пр.д.т.н}} \cdot t_{\text{раб}} = 400 \cdot 25 = 10\,000 \text{ рублей.}$$

4.3.3 Отчисления во внебюджетные фонды

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется по формуле:

$$И_{\text{в.ф.}} = k_{\text{в.ф.}} \cdot З_{\text{полн}}$$

где $k_{\text{в.ф.}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (Фонд социального страхования, Пенсионный фонд, Фонд обязательного медицинского страхования и т.д.).

$k_{\text{в.ф.}} = 30\%$ согласно Федеральному Закону №212-ФЗ.

$$И_{\text{в.ф.}} = 0,3 \cdot 10\,000 = 3\,000 \text{ тыс. руб.}$$

4.3.4 Амортизационные отчисления

Амортизация основных фондов – сумма амортизационных отчислений на полное восстановление основных производственных фондов, вычисленная исходя из их балансовой стоимости и утвержденных норм амортизации. Корректно при расчете затрат учитывать в году приобретения и в последующие годы только ту часть затрат, которая происходит от старения основных фондов в каждом году.

Рассчитаем амортизацию основного оборудования и компьютерной техники ($I_{\text{ам.об-я}}$).

Для расчета амортизации оборудования воспользуемся следующей формулой:

$$I_{\text{ам.об-я}} = \frac{T_{\text{исп.к.т}}}{365} \cdot K_{\text{комп.т.}} \cdot N_a,$$

где $T_{\text{исп.к.т}} = 79$ дней – время использования компьютерной техники;

365 дней – число дней в году;

$K_{\text{комп.т.}}$ – стоимость компьютерной техники;

N_a – норма амортизации, $N_a = 1 / T_{\text{сл.к.т.}}$, где $T_{\text{сл.к.т.}}$ – срок службы компьютерной техники, год.

$$K_{\text{комп.т.}} = K_{\text{комп}} + K_{\text{принтера}}$$

где $K_{\text{комп}}$ – стоимость компьютера, руб.;

$K_{\text{принтера}}$ – стоимость принтера, руб.;

$$I_{\text{ам.комп.}} = (T_{\text{исп.к.т}} / 365) \cdot K_{\text{комп.т.}} \cdot N_a = (79 / 365) \cdot 40000 \cdot (1 / 7) = 1236,79 \text{ руб.}$$

$$I_{\text{ам.прин.}} = (T_{\text{исп.к.т}} / 365) \cdot K_{\text{комп.т.}} \cdot N_a = (10 / 365) \cdot 8000 \cdot (1 / 5) = 43,84 \text{ руб.}$$

$$I_{\text{ам.п.о.}} = (T_{\text{исп.к.т}} / 365) \cdot K_{\text{комп.т.}} \cdot N_a = (79 / 365) \cdot 15000 \cdot (1 / 2,5) = 1298,63 \text{ руб.}$$

$$I_{\text{ам}} = 2 \cdot I_{\text{ам.комп.}} + I_{\text{ам.прин.}} + I_{\text{ам.п.о.}} = 2 \cdot 1236,79 + 43,84 + 1298,63 = 3816 \text{ руб.}$$

Результаты расчета сведем в таблицу 4.6.

Таблица 4.6 – Затраты на амортизацию оборудования

Наименование оборудования	Кол-во, ед.	К _{об-я} тыс. руб. ед	К _{об-я} тыс. руб.	Т _{исп.} дней.	И _{ам.} тыс.руб
Основное оборудование					
Импульсный конденсатор ИС5-200	120	62,4	7 488,0	8	16,41
Коаксиальный ускоритель	1	40,0	40,0	8	0,09
Осциллограф	2	92,0	184,0	8	0,40
Тиристорный ключ	20	30,0	600,0	8	1,32
Элементы системы питания	1	30,0	30,0	8	0,07
Вакуумный насос	1	30,0	30,0	8	0,07
Силовой трансформатор	1	75,0	75,0	8	0,17
Высокоскоростная камера	1	900,0	900,0	1	0,25
Компьютерная техника					
Компьютер	2	40,0	80,0	79	2,47
Принтер лазерный цветной	1	8,4	8,4	10	0,05
Программное обеспечение Microsoft Office 2013	1	15,0	15,0	79	1,30
Итого			22,6		

4.3.5 Накладные расходы

Накладные расходы используют на следующее:

- 1) затраты на текущий ремонт;
- 2) амортизацию основных производственных фондов;
- 3) затраты на охрану труда и пожарную безопасность.

Накладные затраты исследовательских отделов составляют 16% от полного фонда заработной платы. Тогда:

$$И_{\text{накл.расх}} = 0,16 \cdot ЗП = 0,16 \cdot 10\,000 = 1\,600 \text{ руб.}$$

Прочие затраты – затраты, к которым относятся налоги, сборы, отчисления в специальные внебюджетные фонды, платежи по обязательному страхованию имущества, вознаграждения за изобретение и рационализаторские предложения, за подготовку кадров, оплата услуг связи и т.д.

Эти затраты составляют 2% от всех издержек и вычисляются по формуле:

$$И_{\text{прочие}} = 0,02 \cdot (ЗП + И_{\text{ам.об.}} + И_{\text{в.ф.}}) = 0,02 \cdot (10\,000 + 22\,600 + 3\,000) = 712 \text{ руб.}$$

Рассчитываем себестоимость работы ($K_{\text{работы}}$).

$$\Sigma K_{\text{проекта}} = I_{\text{мат}} + I_{\text{ам.об}} + 3П + I_{\text{накл.расх}} + I_{\text{прочие}} = 3\,548 + 22\,600 + 10\,000 + 1\,600 + 712 = 38\,460 \text{ руб.}$$

Рассчитываем плановые накопления (ПР). Стоимость проекта включает в себя 30% прибыли, таким образом:

$$ПР = 0,3 \times K_{\text{работы}} = 0,3 \cdot 38\,460 = 11\,538 \text{ руб.}$$

Рассчитываем стоимость работы (Ц).

$$Ц = \Sigma K_{\text{проекта}} + ПР = 38\,460 + 11\,538 = 49\,998 \text{ руб.}$$

В таблице 4.7 представлена смета затрат на НИР.

Таблица 4.7 - Смета затрат на научно-исследовательскую работу

Виды затрат	Обозначение	Сумма затрат, руб.
Материальные затраты	$I_{\text{матер}}$	3 548
Амортизация компьютерной техники	$I_{\text{ам,об}}$	22 600
Затраты на оплату труда	ЗП	10 000
Отчисления на социальные нужды	$I_{\text{в.ф.}}$	3 000
Накладные расходы	$I_{\text{накл.расх}}$	1 600
Прочие затраты	$I_{\text{прочие}}$	712
Себестоимость проекта	$K_{\text{проекта}}$	38 460
Плановые накопления (прибыль)	ПР	11 538
Стоимость проекта (цена)	Ц	49 998

4.4 Анализ и оценка уровня НТИ

Оценка научной ценности, технической значимости и эффективности проекта производится с помощью расчета коэффициента научно-технического уровня. Расчет коэффициента производится методом балльных оценок, суть которого состоит в присвоении каждому из признаков научно-технического уровня определенного количества баллов по принятой шкале. Общую оценку можно сделать, просуммировав количество баллов по всем признакам с учетом весовых характеристик. Общая оценка рассчитывается по формуле:

$$HTY = \sum_{i=1}^n k_i \cdot \Pi_i$$

где k_i – весовой коэффициент i – го признака;

Π_i – количественная оценка i – го признака.

Таблица 4.8 – Весовые коэффициенты НТУ

Признаки НТУ	Весовой коэффициент
Уровень новизны	0,4
Теоретический уровень	0,4
Возможность реализации	0,2

Таблица 4.9 – Шкала оценки новизны

Баллы	Уровень
1-4	Низкий НТУ
5-7	Средний НТУ
8-10	Сравнительно высокий НТУ
11-14	Высокий НТУ

Таблица 4.10 – Значимость теоретических уровней

Характеристика значимости теоретических уровней	Баллы
Установка законов, разработка новой теории	10
Глубокая разработка проблем, многосторонний анализ, взаимозависимость между факторами	8
Разработка способа (алгоритм, вещество, устройство, программы)	6
Элементарный анализ связей между факторами (наличие гипотезы, объяснение версий, практические рекомендации)	2
Описание отдельных факторов (вещества, свойств, опыта, результатов)	0.5

Таблица 4.11 - Возможность реализации по времени и масштабам

Время реализации	Баллы
Уже реализуется, но есть много недостатков	8
В течение первых лет	6
От 5 до 10 лет	4
Свыше 10 лет	2
Масштабы реализации	Баллы
Одно или несколько предприятий	2
Отрасль	4
Народное хозяйство	10

$$k_1 = 0,4, P_1 = 7 \quad k_2 = 0,4, P_2 = 8,$$

$$k_3 = 0,2, P_3 = 6, k_4 = 0,2, P_4 = 4.$$

$$НТУ = 0,4 \cdot 7 + 0,4 \cdot 8 + 0,2 \cdot 6 + 0,2 \cdot 4 = 8$$

По полученным результатам расчета коэффициента научно-технического уровня можно сделать вывод, что данная работа имеет сравнительно высокую значимость теоретического и практического уровня, при этом используется всех предприятиях энергетической отрасли.

В данном разделе выпускной квалификационной работы было рассмотрено технико-экономическое обоснование НТИ, посредством которого выявлено, что сильные стороны работы преобладают над слабыми сторонами и угрозами реализации, что делает данное НТИ весьма актуальным. Также был рассмотрен план выполнения работы, произведена оценка трудоемкости, произведен расчет бюджета НТИ и определена оценка уровня исследовательской работы.

В планировании было освещено, что данная работа выполняется руководителем работы и студентом. На линейном графике отображается каждый этап работы и его продолжительность в днях.

По диаграмме Ганта определена общая продолжительность работ, составляющая 52 рабочих дней без учета праздничных и выходных дней. С

учетом переводного коэффициента из рабочих дней в календарные, продолжительность проекта составляет 79 календарных дня.

В пункте расчета бюджета была рассчитана стоимость затрат НТИ, которая составила 63613 рублей.

По полученным результатам расчета коэффициента научно-технического уровня можно сделать вывод, что данная работа имеет сравнительно высокую значимость теоретического и практического уровня.

5 Социальная ответственность

Социальная ответственность – раздел рассмотрения вопросов выполнения требований к безопасности и гигиене труда, к промышленной безопасности, охране окружающей среды.

Целью диссертационной работы является разработка плазмодинамического метода синтеза ультрадисперсного диоксида титана обладающего фотокаталитическими свойствами для получения водорода.

Производительность труда работника напрямую зависят от комфортных и безопасных условий труда, о чем, согласно [70], работодатель обязан информировать работников. В данном нормативном документе определяются критерии безопасного использования техники и предназначены для заблаговременного предупреждения неблагоприятного воздействия на жизнь и здоровье работников. Требования, указанные в данном нормативном документе, обязательны к выполнению всеми руководителями, не зависимо от форм собственности предприятия, организации или учреждения.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

К самостоятельной работе на установке плазмодинамического синтеза и вспомогательного оборудования допускаются лица, достигшие 18-летнего возраста, прошедшие медицинское освидетельствование и не имеющие противопоказаний. Изучившие руководство по электроустановки, прошедшие обучение безопасным методам работы, инструктаж по охране труда на рабочем месте. А также прошедшие проверку знаний Правил и инструкций и имеющие допуск к работе: по электробезопасности (квалификационная группа не ниже 3-ей); с сосудами, работающими под давлением; по химической безопасности. Работы на установке разрешается проводить единолично аттестованному персоналу с группой допуска по электробезопасности не ниже 3-ей и не ниже 2-й при проведении стандартных испытаний (при наличии программы испытаний).

Для обеспечения безопасности при работе на установке используются:

Технические способы: расположение камеры, измерительной части,

токоведущих частей в электро- и теплоизолирующих камерах и трубках; защитное заземление нетоковедущих элементов установки; система блокировки, оповещение, предусмотренное программным обеспечением прибора.

Средства коллективной защиты: приточно-вытяжная вентиляция.

Средства индивидуальной защиты: халат х/б, перчатки рабочие, очки, респиратор.

Требования к помещению, к размещению оборудования. Для обеспечения нормальной работы прибора рекомендуется соблюдать следующие условия эксплуатации и размещения:

- температура окружающей среды: 20 ± 10 °C;
- относительная влажность: не более 80 %;
- атмосферное давление: 760 ± 30 мм. рт. ст.

Если произошел несчастный случай, место происшествия по возможности оставить неизменным, оказать пострадавшему доврачебную помощь, вызвать скорую помощь по телефону 03 (моб.030), поставить в известность руководителя работ, подразделения, отдел охраны труда.

При работе на установке плазмодинамического синтеза необходимо соблюдать технику безопасности: перед началом работ, во время работы, во время аварийных ситуаций и по окончании работы [71].

5.2 Производственная безопасность

В данном разделе анализируются вредные и опасные факторы, которые могут возникать при разработке проекта и проведении исследования, которые в дальнейшем необходимо свести к минимуму.

Согласно [72] к опасным факторам относятся движущиеся (вращающиеся) механизмы и машины, подъемные устройства, подвижные элементы без защитных устройств, отбрасываемые части обрабатываемого материала, электричество, высокая температура поверхности оборудования и материалов.

К вредным факторам относится отклонение температуры рабочей зоны, как в сторону высоких, так и низких температур, высокая влажность, высокая скорость движения воздуха, повышенный шум, вибрация, излучения, запылённость и недостаточная освещённость.

Все приведенные факторы имеют место быть при проведении работ в лабораторной аудитории, приуроченных к подготовкам проведения экспериментальной установки, и при взаимодействии с организационной техникой.

Согласно номенклатуре [72], опасные и вредные факторы делятся на следующие группы воздействия:

- Физические;
- Химические;
- Психофизиологические;
- Биологические.

Перечень опасных и вредных факторов, влияющих на персонал при выполнении работ связанные с получением ультрадисперсного порошка диоксида титана представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Опасные и вредные факторы при выполнении работ

Наименование видов работ	Факторы		Нормативные документы
Получение ультрадисперсного порошка диоксида титана	Вредные	1. Отсутствие или недостаток естественного освещения, недостаточное освещение рабочего места	СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03
		2. Повышенный уровень шума	ГОСТ 12.1.003–2014
		3. Повышенный уровень вибрации	ГОСТ 12.1.012-2004
		4. Повышенная запыленность воздуха в рабочей зоне	ГОСТ 12.1.005–88
		5. Отклонения параметров микроклимата: пониженная температура воздуха рабочей зоны, влажность, скорость воздуха, интенсивность теплового излучения	ГОСТ 12.1.005–88 СанПиН 2.2.4.548–96
	Опасные	1. Производственная травма движущимися (вращающимися) механизмами.	ГОСТ 12.2.062–81 ССБТ

Продолжение таблицы 5.1 – Опасные и вредные факторы при выполнении работ

		2. Получение производственных травм составными частями производственного оборудования (болты, гайки, фланцы)	ГОСТ 12.2.062–81
		3. Воздействие электрического тока при прикосновении токоведущих элементов электрооборудования.	ГОСТ 12.1.030–81 ССБТ ГОСТ 12.1.019-2017 ССБТ

5.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть при эксплуатации объекта исследования

5.2.1.1 Отсутствие или недостаток естественного освещения, недостаточное освещение рабочего места.

Как говорилось выше, производительность труда напрямую зависит от условия комфорта пребывания работника в рабочей зоне, в свою очередь к условиям комфорта относится достаточное освещение, которое снижает риск травмирования, повышает производительность, а также улучшает качество выпускаемой продукции и влечет к увеличению материального достатка компании. В случае некомпетентной установки источников света ситуация приобретает обратный характер.

Нормы естественного, искусственного и комбинированного освещения должны соблюдаться согласно всеобщем межотраслевому документу [73].

Таблица 5.2 – Нормируемые показатели естественного, искусственного и совмещенного освещения

Помещение	Искусственное освещение				
	Освещенность, лк			Показатель дискомфорта, М, не более	Коэффициент пульсации освещенности, К _п , %, не более
	При комбинированном освещении		При общем освещении		
	Всего	От общего			
Научно-техническая лаборатория	500	300	400	40	10

Благоприятные условия, без утомления зрения, без риска профессиональных болезней, а также без несчастных случаев, достигается удовлетворением осветительных средств определенных требований [74]:

1. Создание на рабочих поверхностях освещенности, в зависимости от зрительной работы, но не ниже установленных нормативов. Следует отметить, что повышение освещенности ведет к улучшению функционирования зрения, однако и увеличение освещенности осуществляется до определенных пределов.

2. Осветительные средства должны обеспечивать равномерное распределение яркости освещения на рабочей поверхности и около нее. Неравномерное распределение яркости ведет к частой переадаптации зрения от одного уровня к другому, что влечет утомляемость зрительного аппарата.

3. К ухудшению функций зрения ведет прямая блескость, что связано с чрезмерной яркостью источника света и отраженная блескость (отраженный световой поток от рабочей поверхности). Для исключения данного воздействия необходимо ограничивать прямую и отраженную блескость.

4. На рабочей поверхности не должно быть резких и глубоких теней, особенно при работе с движущимися механизмами. Данный фактор искажает размеры и форму объектов, что приводит к повышению утомляемости зрения и к повышению риска травматизма.

5. Должно быть обеспечено постоянство освещенности во времени и пространстве, т.е. исключение колебаний вследствие изменения напряжения в электрической сети освещения, исключение затемнение проемов, движущихся частей. Любые изменения освещенности ведут к переадаптации глаз и их повышенному утомлению.

6. Ограниченность глубины пульсаций освещенности при использовании газоразрядных ламп, питаемых от сети переменного тока 50 Гц. Пульсация отрицательно влияет на зрительную работоспособность и ведет к быстрому утомлению. При наличии быстродвижущихся частей или предметов возможно

возникновение стробоскопических эффектов, влекущих за собой повышение риска травматизма.

7. Для обеспечения правильной цветопередачи необходимо организовывать освещение определенного спектрального состава, в зависимости от вида работ на том или ином рабочем месте.

8. Не допускается создание опасных и вредных производственных факторов. Необходимо исключать шум, тепловые выделения, опасность поражения электрическим током, пожароопасность и взрывоопасность средств освещения. Необходимо оборудовать местное освещение напряжением до 36 В, применение освещения с рабочим напряжением 127 – 220 Вольт допускается при организации мер исключающих возможность случайного прикосновения к токоведущим частям.

9. Средства освещения должны обеспечивать достаточную надежность, должны быть удобны и просты в эксплуатации, а также экономичны и эстетичны.

5.2.1.2 Повышенный уровень шума и вибраций

Работа на любом оборудовании сопровождается разным уровнем шума и вибрацией, которая неблагоприятно сказывается на здоровье работника. К таким работам можно отнести: работу на токарных и сверлильных станках, работа с различным электроинструментом, работа с инструментом отбойного типа.

При работе на различных установках присутствует достаточный уровень шума и вибраций, который неблагоприятно сказывается на здоровье человека, к таким работам относятся: работа на токарном и сверлильном станках, работа с различными электроинструментами (болгарка дрель и др.), работа с отбойными инструментами. Влияние на здоровье шум и вибрация оказывает различное – от простого раздражения до патологических заболеваний. Высокий уровень шума нарушает работу нервной, сердечно-сосудистой, пищеварительной системы и вызывает утомление в целом.

Для ограничения воздействия шума существует регламентирование его интенсивности, состава и времени воздействия. Данные регламенты сведены в санитарно-гигиеническое нормирование [75,76].

Нормирование уровня шума на рабочих местах осуществляется по предельно допустимым уровням согласно [75].

Нормирование шума звукового диапазона осуществляется по предельному спектру уровня шума и по дБА. ПДУ установлены в девяти октавных полосах со среднегеометрическими значениями частот 31, 63, 125, 250, 500, 1000, 2000, 4000, 8000 Гц.

Таблица 5.3 – Допустимые уровни звукового давления в октавных полосах частот

Уровни звукового давления, дБ в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц									Уровни звука и эквивалентные уровни звука, дБА
31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
107	95	87	82	78	75	73	71	69	80

В таблице 5.4 представлены санитарные нормы одно числовых показателей вибрационной нагрузки для длительности смены 8 часов. По категории вибрации работы относятся к категории «3 тип «а» [77].

Таблица 5.4 – Санитарные нормы вибрационной нагрузки

Вид вибрации	Категория вибрации по санитарным нормам	Направление действия	Нормативные, скорректированные по частоте и эквивалентные скорректированные значения			
			виброускорения		виброскорости	
			м·с ⁻²	дБ	м·с ⁻² ·10 ⁻²	дБ
Общая	3 тип «а»	Z0, Y0, X0	0,1	100	0,2	92

В настоящее время, согласно ГОСТ 12.4.011-89 ССБТ «Средства защиты работающих. Классификация» [78]. К средствам защиты от повышенного уровня шума относятся устройства:

К средствам защиты от шума выше нормы, согласно ГОСТ 12.4.011-89 ССБТ [78] относятся:

- оградительные;
- звукоизолирующие, звукопоглощающие;
- глушители шума;
- автоматического контроля и сигнализации;
- дистанционного управления.

К средствам защиты от повышенного уровня вибрации относятся устройства:

- оградительные;
- виброизолирующие, виброгасящие и вибропоглощающие;
- автоматического контроля и сигнализации;
- дистанционного управления.

5.2.1.3 Повышенная запыленность воздуха в рабочей зоне.

Работа установки плазмодинамического синтеза сопровождается выбросом в нижние слои атмосферы газов, порошков таких как: диоксид титана, титан, медь, аргон, оксид азота.

Таблица 5.5 – Нормы содержания вредных веществ в лаборатории

Наименование вещества	Величина ПДК, мг/м ³	Класс опасности	Особенности действия на организм
Диоксид титана	10	4	А
Титан	10	4	А
Медь	1/0,5	3	А
Аргон	-	-	-
Оксид азота	5	3	О

*Примечание: 1 – вещества чрезвычайно опасные; 2 – вещества высоко опасные; 3 – вещества умеренно опасные; 4 – вещества мало опасные; А – вещества способные вызывать аллергические заболевания; О – вещества с остронаправленным механизмом действия, требующие автоматического контроля за их содержанием.

Нормативные документы о допустимой концентрации в воздухе частиц, в воздухе рабочей зоны производственных помещений [79]:

- ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. ГОСТ 12.1.005-88[79];

- Санитарными нормами проектирования промышленных предприятий.
- Строительными нормами и правилами СНиП 2.04.05-86[80].

В воздухе рабочей зоны производственных помещений устанавливается предельно допустимые концентрации вредных веществ. Соблюдение предельно допустимой концентрации требует системного подхода к контролю за фактическим содержанием пыли на рабочих местах. Согласно вышеуказанным нормативным документам наличие пыли в подаваемом в помещение воздухе не должно превышать 0,3 ПДК для рабочей зона, а в вентиляционных выбросах, содержание пыли, не должно превышать значений, указанных в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Нормы содержания пыли в вентиляционных выбросах

ПДК в рабочей зоне помещения, мг/м ³	Допустимое содержание пыли в воздухе, выбрасываемом в атмосферу
Менее 2	30
2-4	60
4-8	80
8-10	100

Обеспечение требований к качеству воздуха осуществляется следующими технологическими мероприятиями:

- максимальная герметизация пылящего оборудования;
- автоматизация технологического процесса с целью исключения ручного труда и вывода рабочих из загрязненных зон;
- применение противопыльной вентиляции;
 - использование высокоэффективных средств пылегазоулавливания для отчистки вентиляционного воздуха;

5.2.1.4 Общие требования к параметрам микроклимата

Микроклимат должен иметь параметры, обеспечивающие сохранение теплового баланса человека и окружающей рабочей средой, а также оптимального теплового состояния организма [81].

Микроклимат в помещениях характеризуется следующими параметрами:

- температура воздуха, t [°C];

- температура поверхностей (стен, потолка, пола, ограждений оборудования и т.п.), $t_n [^{\circ}\text{C}]$;
- относительная влажность воздуха, $W [\%]$;
- скорость движения воздуха, $V [\text{м/с}]$;
- интенсивность теплового облучения, $P [\text{Вт/м}^2]$.

Стандартами (ГОСТ 12.1.005–88 ССБТ[82] и СанПиН 2.2.4.548–96[81]) предусмотрены два качественных уровня норм микроклимата:

- оптимальные величины параметров микроклимата;
- допустимые величины параметров микроклимата.

Тепловое излучение нагретых поверхностей оборудования, осветительных устройств на стационарных и передвижных рабочих местах должно обладать интенсивностью не большей 35 Вт/м^2 при облучении 50% поверхности тела и более, 70 Вт/м^2 – при величине облучаемой поверхности от 25 до 50% и 100 Вт/м^2 – при облучении не более 25% поверхности тела.

Открытые источники тепла (нагретый металл, стекло, «открытое» пламя и др.) не должны иметь интенсивность, превышающую 140 Вт/м^2 , при этом облучению не должно подвергаться более 25% поверхности тела и, в данном случае использование средств индивидуальной защиты является обязательной.

Нормы параметров микроклимата, установленные для комфортного пребывания в рабочие зоны представлены в таблице 5.7. При соблюдении диапазонов нормируемых параметров человек не испытывает тепловых неудобств в течении полного восьмичасового рабочего дня.

Таблица 5.7 – Оптимальные нормы параметров микроклимата

Период года	Категория работы	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, не более м/с
Холодный	Пб	17-19	60-40	0,2
Теплый	Пб	19-21	60-40	0,2

Допустимые величины показателей микроклимата устанавливаются в случаях, когда по технологическим требованиям, техническим и

экономически обоснованным причинам не могут быть обеспечены оптимальные величины.

В отличие от таблицы 5.7, где представлены оптимальные значения параметров микроклимата, в таблице 5.8 приведены допустимые величины параметров микроклимата на рабочих местах

Таблица 5.8 – Допустимые величины показателей микроклимата

Период года	Категория работы	Температура, °С	Относительная влаж. воздуха, %	Скорость движения воздуха, не более м/с
Холодный	Пб	15-22	15-75	0,2-0,4
Теплый	Пб	16-27	15-75	0,2-0,5

Поддержание параметров микроклимата в производственных условиях в зимний период времени обеспечивается системой отопления – температурные параметры, вентиляцией помещения – влажностные параметры помещения. В летний период поддержание микроклимата температурных и влажностных параметров обеспечиваются – вентиляцией помещения.

5.2.1.5 Составные части производственного оборудования и механизмы

Источниками опасности для персонала за различными механизмами, прежде всего, являются различные движущиеся части механизмов (вращающиеся механизмы токарного станка, головка под сверло, сверло).

Основные последствия механических опасностей:

- защемление или раздавливание;
- порезы;
- отрезание или разрубание;
- попадание под удар;
- поверхностное повреждение наружных тканей под действием трения.

Требования безопасности к применению ограждений в зависимости от расположения опасных элементов устанавливает стандарт ГОСТ 12.2.062-81[83].

Все выступающие вращающиеся или двигающиеся части производственного оборудования должны быть надежно ограждены или

закрыты кожухами, конструкция которых обеспечит возможность наблюдения за движущимися органами механизмов.

Используемые ограждающие средства не должны препятствовать технологическим функциям оборудования, а также не должны снижать освещенность рабочей поверхности и увеличивать уровень шума, создаваемый механизмами или машинами. Следует отметить, что на наружную сторону ограждения необходимо наносить предупреждающие знаки [83].

5.2.1.6 Воздействие электрического тока

По степени опасности поражения электрическим током, помещение относится к помещениям с повышенной опасностью [84], т.к.,

- Сырость (относительная влажность более 75%) или токопроводящая пыль;
- Возможность одновременного прикосновения человека к металлоконструкциям зданий, имеющим соединение с землей, технологическим аппаратам, механизмам и т.п., с одной стороны, и к металлическим корпусам электрооборудования (открытым проводящим частям), с другой;

Производство работ на установках различного типа (токарный станок, сверлильный станок, установка по получению синтеза материала) допускается только специально обученному персоналу с группой по электробезопасности не ниже II.

Так как большая часть оборудования, находящегося в периметре рабочей зоны работает от электрической сети, то существует вероятность поражения человека электрическим током. Электрический ток проходя через организм воздействует на него следующим образом:

1) Биологическое воздействие – раздражение и возбуждение клеток организма, что ведет к судорожным непроизвольным сокращения мышц и нарушению работы центральной нервной системы, а также органов дыхания и кровообращения. Все это может сопровождаться обмороками и потерями сознания. Данное воздействие может носить летальный исход, чаще всего это

происходит из-за нарушения фибрилляции желудочков сердца, при которой нарушается функциональность мышц сердца.

2) Электролитическое воздействие – ведет к разложению органических жидкостей в организме, что приводит к изменению и физико-химического состава.

3) Термическое воздействие – сопровождается локальными ожогами и перегревом отдельных внутренних органов, сопровождающийся различными функциональным расстройствами в их функционировании.

Согласно ГОСТ 12.1.030 ССБТ[85] существуют следующие средства защиты от поражения электрическим током:

- оградительные устройства;
- устройства автоматического контроля и сигнализации;
- изолирующие устройства и покрытия;
- средства индивидуальной защиты;
- устройства защитного заземления и зануления;
- устройства автоматического отключения;
- предохранительные устройства;
- знаки безопасности.

5.3 Экологическая безопасность

Экологическая безопасность состоит из комплекса мер, целью которых является приведение деятельности организации, предприятия к природоохранным нормативам. Организация таких мер, помимо важного снижения воздействия вредных веществ, как на окружающую среду, так и на работников, обеспечивает энергосбережение и ресурсосбережение, что не может не интересоваться то или иное предприятие.

Оборудование, предназначенное для производства и получения порошка диоксида титана, создаются на основе надежных и экологически чистых производств, что сводит к минимуму их влияние на окружающую среду.

Однако так можно говорить только о исправных установках, эксплуатация которых осуществляется согласно руководству по эксплуатации.

С точки зрения охраны окружающей среды, установка плазмодинамического синтеза практически никак не сказывается на загрязнении окружающей среды.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Наибольшую вероятность возникновения чрезвычайных ситуаций техногенного и природного характера представляют взрывы, пожары и молнии.

На стадии проектировании сооружений противопожарные системы и мероприятия разрабатываются согласно взрывопожарной опасности размещаемого оборудования внутри здания. В целом помещения и здания по взрывопожарной безопасности, согласно НПБ 105-03 [86], разделяются на 5 категорий. Помещение, используемое для проведения экспериментов и обработки данных, относится к категории «Г», которая подразумевает негорючие вещества и материалы в горячем, раскаленном или расплавленном состоянии, процесс обработки которых протекает с выделением большого количества тепла, пламени и искр.

Основные причины пожаров: электрический ток (КЗ, перегрузка электрической проводки и электроустановок, плохие контактные соединения).

Короткое замыкание может быть вызвано неверным выбором сечения или марки кабеля, также к КЗ может привести старение изоляции, как электроустановок, так и электропроводки.

Для сведения к минимуму возможности возникновения пожаров от электрического тока необходимо соблюдать требования правил технической эксплуатации электроустановок потребителей (ПТЭЭП) и межотраслевых правил по охране труда при эксплуатации электроустановок МПОТ-2016 г.

Пожарная безопасность на производстве обеспечивается следующими мероприятиями пожарной профилактики:

- организационные – противопожарный инструктаж, создание добровольных пожарных дружин и комиссий, разработка планов эвакуации;
- технические – соблюдение норм и правил при проектировании и строительстве зданий, соблюдение норм при выборе оборудования, устройство вентиляции и отопления, оснащение средствами пожаротушения;
- режимные – запрещение курения в неустановленных местах;
- эксплуатационные – своевременный ремонт оборудования.

Система пожарной защиты предусматривает следующие меры:

- предотвращение распространения пожара за пределы очага;
- применение средств пожаротушения;
- эвакуация людей в случае пожара;
- применение средств пожарной сигнализации и средств извещения.

Надёжность и безопасность работы электрооборудование обеспечивается правильным выбором самой установки, качеством материалов, используемых при производстве установки и качеством периодических ремонтов и обслуживаний какой-либо электроустановки.

В помещении площадью 50 м² согласно документу «Правила противопожарного режима в РФ» от 25.04.2012 г. [87] необходимо иметь:

- 1 порошковый огнетушитель типа ОП–5;
- не менее 1 углекислотного огнетушителя типа ОУ–6;
- план эвакуации людей;
- средства пожарной сигнализации и средств извещения о пожаре.

Каждый, обнаруживший пожар или загорание, обязан немедленно вызвать пожарную охрану по телефону 01 (сот. 010), а также при необходимости вызвать газоспасательную, медицинскую и другие службы.

В рамках данного раздела были рассмотрены вопросы, связанные с социальной ответственностью организации перед работниками и природой. На основании проведенных исследований были выявлены вредные факторы, влияющие на лаборанта в процессе работы, такие как отклонения показателей

микроклимата, шум, освещение, электромагнитные поля и электрический ток. Предельно допустимые нормы указанных факторов устанавливаются нормативными документами, такими как ГОСТ, СНиП, ПУЭ и др. Последствия этих факторов выражается в виде переутомляемости или профессиональных заболеваний. С учетом этого приведены рекомендации при работе в лаборатории, позволяющие повысить производительность труда (использование дополнительного освещения при работе с установкой и компьютером, своевременный отдых).

Заключение

1. Разработан и исследован метод плазмодинамического синтеза ультрадисперсного диоксида титана.
2. Разработан и реализован в экспериментальных условиях новый способ буферной сепарации дисперсных продуктов плазмодинамического синтеза в системе TiO_2 непосредственно при проведении процесса.
3. Способ буферной сепарации позволяет непосредственно при проведении процесса отделить крупную фракцию с размерами частиц порядка 10 мкм и более от ультрадисперсной фракции размерами от 1 – 2 мкм и менее вплоть до ~ 10 нм.
4. Экспериментально показано, что масса ультрадисперсного материала, перенесенного в буферную камеру (БК) из основной камеры (ОК), $m_{\text{БК}}$ возрастает с уменьшением времени $\Delta t_{\text{к}}$ открытия перепускного клапана и с увеличением объема буферной камеры $V_{\text{БК}}$. Близким к оптимальному следует принять $\Delta t_{\text{к}} = 10$ секунд, при котором полностью исключается попадание частиц крупной фракции в БК. При этом в БК переносится более 60 % материала ультрадисперсной фракции если объем БК более, чем в 5 раз превосходит объем основной камеры $V_{\text{ОК}}$.
5. Установлено, что массовое процентное содержание кристаллической фазы анатаза αTiO_2 в буферной камере всегда выше, чем в основной камере. При отношении $V_{\text{БК}} / V_{\text{ОК}} \geq 1,7$ и оптимальном $\Delta t_{\text{к}} = 10$ с продукт в БК содержит более 70 % αTiO_2 , что практически сохраняется с увеличением $\Delta t_{\text{к}}$ до ~ 60 с. В основной камере наблюдается некоторое снижение до ~ 60 % содержания αTiO_2 и повышение доли рутила γTiO_2 до ~ 40 %. Косвенно это свидетельствует о том, что анатаз является основным материалом мелкой фракции. Причиной некоторого повышения расчётных средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и снижение внутренних микроискажений $\Delta d / d$ кристаллической решётки фазы αTiO_2 в буферной камере можно считать увеличение времени пребывания взвешенных

частиц в области повышенной температуры с ростом Δt_k и дополнительный нагрев при дросселировании в процессе перемещения в буферную камеру.

6. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что продукт буферной камеры состоит в основном из сфероподобных частиц с блочной структурой размерами от ~ 10 нм до 200 нм, при среднем размере около 100 нм. Блоки являются монокристаллитами в основном со структурой анатаза, а так же со структурой рутила. Некоторые данные электронного структурно – фазового анализа указывают на возможность присутствия обеих полиморфных модификаций в теле одной и той частицы. Показано, что в ультрадисперсных порошках присутствуют в небольшом количестве бесформенные субмикронные объекты, состоящие из материала со структурой рутила.

Приложение А
Таблица А1 – Диаграмма Ганта

			Дни											
Этап (стадия)	T _р	Исполнители	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	
Разработка и согласование технического задания	1	Руководитель Студент	X											
Составление плана работы, определение источников данных	2	Студент	X											
Изучение информации о физико-химических свойствах TiO ₂ .	2	Студент		X										
Изучение информации о применении TiO ₂ .	2	Студент			X									
Изучение информации о известных методах получения TiO ₂ .	8	Студент				X	X							
Анализ результатов, выделение достоинств и недостатков методов получения TiO ₂ .	3	Студент						X	X					
Описание используемого метода плазмодинамического синтеза TiO ₂ .	3	Студент							X	X				
Проведение экспериментов.	10	Студент								X	X	X		
Оформление информации по опыт-листам	2	Студент											X	

Приложение А

Продолжение таблицы А1 – Диаграмма Ганта

			Дни									
Этап (стадия)	T _p	Исполнители	36	39	42	45	48	51	54			
Анализ полученного продукта	14	Студент										
Описание зависимости характеристик продукта от режима работы экспериментальной установки.	4	Студент										
Сдача отчета по НТИ	1	Студент										

Приложение Б

Раздел: глава 2 - методика проведения экспериментов.

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
5AM75	Бубнов Владислав Владимирович		

Консультант школы отделения электроэнергетики и электротехники:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЭЭ	Сивков А.А.	д.т.н.		

Консультант – лингвист отделения иностранных языков:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Марцева Татьяна Александровна			

Introduction

Relevance

Titanium, its alloys and oxides have long been used in various industries, such as production of paints, pulp and paper production, catalysis, cosmetic industry, medicine (production of medicinal Dentistry, prosthetics), etc. Such wide application is connected with unique complex of properties of titanium and its oxides. In particular, titanium oxides, mainly in the form of the most common forms of rutile and anatase, are characterized by high catalytic and biological activity and are considered as promising materials for the implementation of the artificial process of photosynthesis. At the same time, significant influence of conditions of obtaining of titanium dioxide powders on its properties is established. In this regard, despite the presence of industrial sub-micron powders and a significant number of works devoted to the synthesis of titanium dioxide, the topic has not lost its relevance.

The purpose of dissertation work

The purpose of dissertation work is development of plasmodynamic method synthesis of ultrafine titanium dioxide possessing photocatalytic properties for hydrogen production.

Achievement of the set aim can be achieved by solving the following tasks:

1. Analysis of problems of synthesis and production of highly-disperse, uncontaminated titanium dioxide.
2. Development of plasmodynamic method of synthesis of ultra-dispersed titanium dioxide on the basis of coaxial magnetoplasma accelerator.
3. Investigation of the effect of the opening time of the bypass valve on the structure, phase composition.

The method basis

The transformation of the solid precursor, titanium into the plasma state, by means of a high-current arc discharge, followed by hyper-speed spraying of the synthesized material, crystallization and the production of ultradisperse titanium dioxide powders.

Novelty

1. A system based on a pulsed high-voltage high-current coaxial magnetoplasma accelerator (CMPA) with a titanium central electrode (CE) has been designed to initiate an arc discharge for the purpose of erosion of titanium from the surface of the AC and the realization of the process of direct plasmodynamic synthesis and the production of ultradisperse monocrystalline titanium dioxide in an atmosphere Argon (50%) + oxygen (50%).

2. It has been experimentally proved that it is possible to obtain a plasmodynamic method based on CMPAs with titanium barrel and graphite CE of ultradisperse single crystal titanium dioxide and to regulate the granulometric and phase composition of the product, the stoichiometry and the parameters of the crystal structure by changing the parameters of the power supply circuit and the charging voltage of the capacitive reservoir.

2 Experimental method

The technique of plasmodynamic synthesis is based on generation of supersonic electric discharge plasma, where in the head scanning of plasma technologies control for ultrafine phases of various materials is provided.

2.1 Laboratory installation

The installation on which the studies on the plasma-dynamic synthesis of ultradisperse TiO_2 powder has been carried out includes a coaxial magnetoplasma accelerator (CMPA) designed to generate a plasma flow, a chamber-reactor (CR) into which the plasma flows and a buffer chamber (BC) collecting more dispersed material, as well as an experimental booth based on a capacitive energy storage (CES), which is a source of power for a pulsed load in the form of a CMPA. In addition, the installation includes various auxiliary and recording equipment.

2.2. Coaxial magnetoplasma accelerator, device and principle of operation

CMPA is a type of Z-pinch accelerator, which is built in an external induction system. For detailed consideration of all CMPA nodes, drawing of CMPA assembly is shown in Figure 2.1.

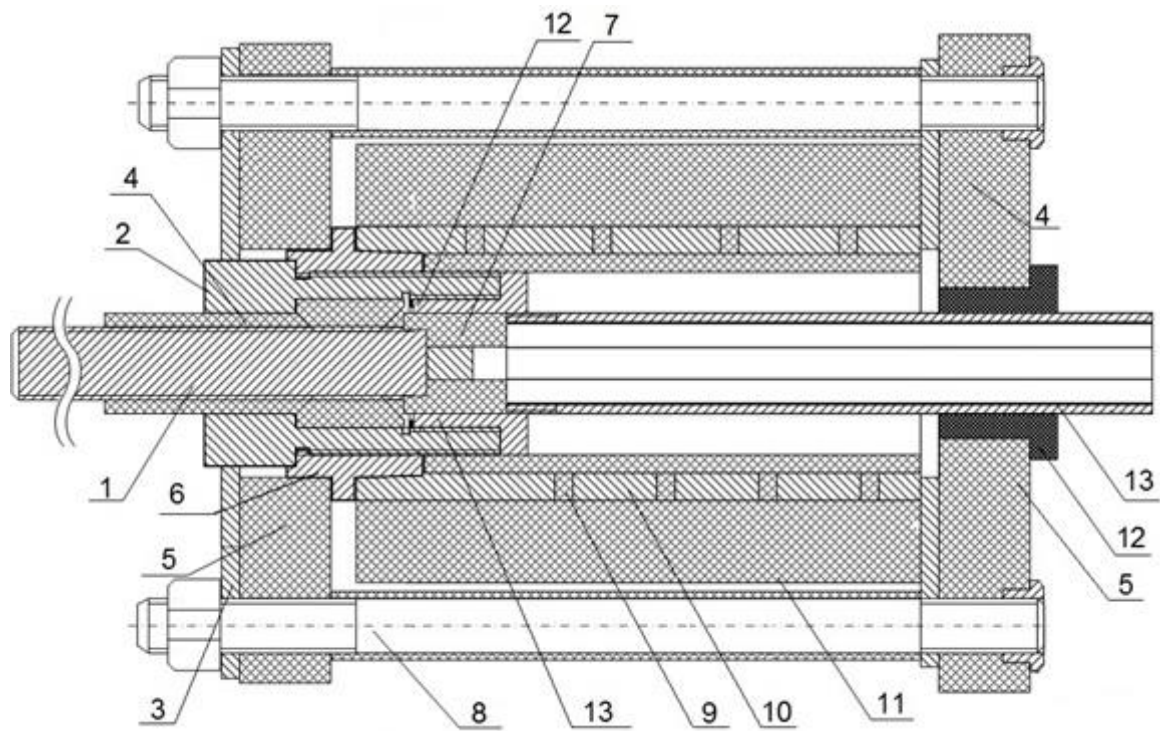


Figure 2.1 - CMPA with titanium accelerator channel and central electrode

Figure 2.1 shows the following elements: 1) central electrode; 2) steel clip; 3) contact flanges; 4) insulator of the central electrode; 5) tightening flanges; 6) contact coupling; 7) titanium tablet; 8) current-carrying studs; 9) inter-turn insulation; 10) solenoid; 11) body of the inductor; 11) sealant made of vacuum rubber; 12) sealing sleeves; 13) titanium tube.

The main part of the inductor is solenoid, which is housed in a sturdy fiberglass body, which is tightened by means of live pins and contact flanges. Such an induction system provides an effective conversion of electromagnetic energy into the mechanical (kinetic) energy of the mass being thrown by the simultaneous use of the principles of electrothermal mechanisms, induction and conductive electrodynamics.

The induction system (inductor) used is shown in Figure 2.2.

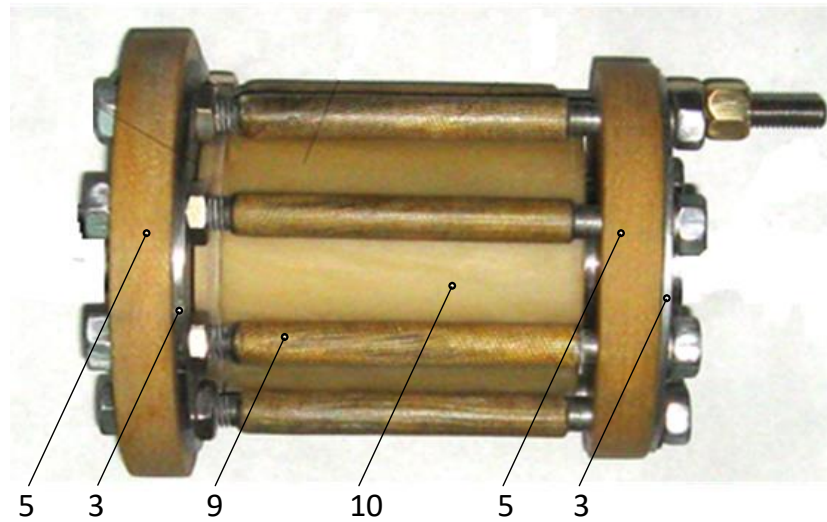


Figure 2.2 - Induction system

Z-pinch accelerator consists of internal and external coaxially located electrodes, where the inner is the central electrode (CE), and the outer one is the electrode-barrel. The electrodes are connected to the power supply, which is CES (considered in clause 2.3).

The construction of the Z-pinch accelerator used in this work and its elements are shown in Fig. 2.3.



Figure 2.3 - a) Z-pinch accelerator assembly; b) Composite elements of the Z-pinch of the accelerator

Its main parts are the central electrode with a brass shank with CE isolator and CE tip in the form of a titanium tablet and barrel electrode in the form of a titanium cylindrical of the insert inside the pipe section of titanium. The internal space of the electrode-barrel is called accelerating channel (AC). The diameter and length of AC in the experiments vary and the average values are $d_{AC} = 12 \text{ mm}$, $L_{AC} = 235 \text{ mm}$.

CE insertion has got a cylindrical depression on the AC side, called the plasma structure formation channel (PSFC). It is designed to introduce into it solid precursors in the form of fine and amorphous powders and create a conductive cross by spraying the graphite layer. The CE insert is tightly inserted into the AC covered by a steel clip and sealed. In a single design of the Z-pinch of the accelerator, its components are connected by means of a steel cylindrical holder with a thread on the inner surface in order to ensure a reliable electrical contact.

The CMPA with an external induction system is installed in the central opening of the reactor chamber cover (CR) on its outer side. This ensures complete sealing of the plant. The chamber-reactor is the space into which the plasma jet flows. Sealing allows conducting plasma shots at gas pressure in CR from 0.1 atm. up to 5.0 atm. To collect more dispersed substance, CR is connected to a buffer chamber (BC) by means of a bypass valve (BV) and a hose in which vacuum is created in advance by means of the vacuum pump shown in Figure 2.6. The leads of the CMPA electrodes are connected by copper busbar to the collector of the power contour of the CES.

Figure 2.4 shows a drawing of the experimental installation, and Figure 2.5 - an experimental installation assembled.

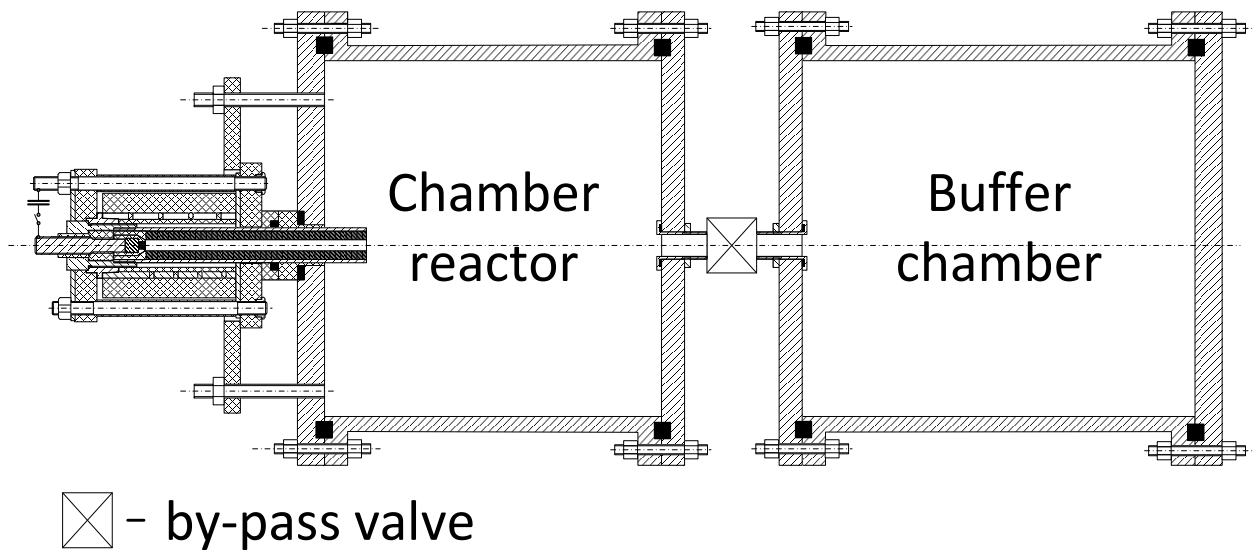


Figure 2.4 - Drawing of the experimental installation assembled



Figure 2.5 - Experimental installation assembled



Figure 2.6 - Vacuum pump

2.3 Test bench

The test bench, which schematic diagram is shown in Fig. 2.7, includes the energy storage system (CES), the power system, the power management system and the charging and discharging control of the CES, the synchronization system, the registration system and the protection system. Such a complex system ensures safe and correct experiments in order to control process parameters and measurements.

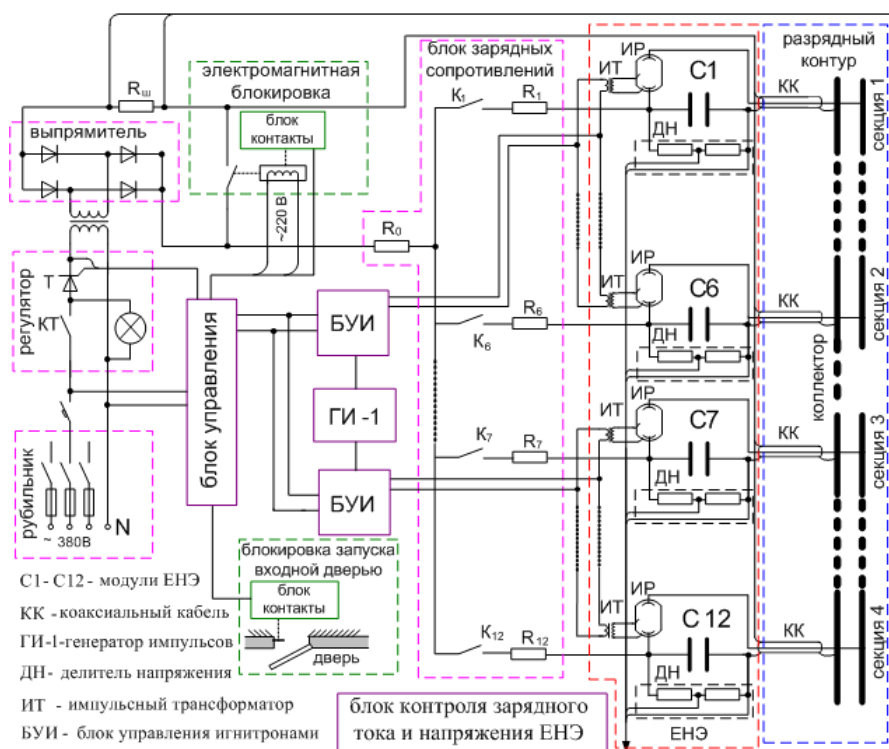


Figure 2.7 - Schematic diagram of the test bench

The capacitive energy storage of the bench is made with pulse capacitors of the IS5-200 type, the total capacitance of the CES is $C = 28.8 \text{ mF}$ and the charging voltage up to $U_{\max} = 5 \text{ kV}$, and the maximum accumulation energy is $W = 360 \text{ kJ}$. The drive is charged with a constant current of 5 mA , obtained from a three-phase network by parallel connection of single-phase power transformers and a bridge rectifier. Figure 2.8 shows snapshots of the CES.

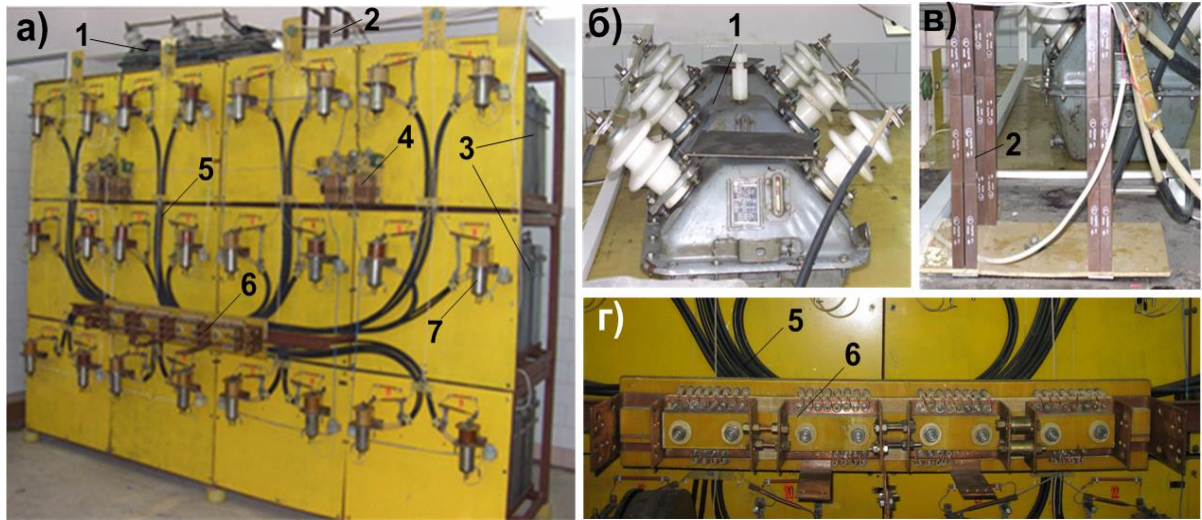


Figure 2.8 - a) external view of the CES, b - d) elements of the CES

In Figure 2.8, the CES elements are shown, namely: 1 - step-up transformer, 2 - rectifier, 3 - capacitor bank, 4 - ignitron control unit, 5- bit circuit, 6 - sectioned collector, 7 - controlled ignitron arresters.

When carrying out the experiments, the use of the CES provides a high efficiency of transferring the accumulated energy, the ability to control the characteristics of the pulse, allows the use of low-power charging devices. Regulation of the charging voltage is carried out by a thyristor regulator. The discharge of the CES modules is carried out by means of their switching to the busbars of a collector consisting of four sections, with separate ignitron control units (ICU) on each one, which allows feeding one or several impulse loads simultaneously with an amplitude current value of 100 kA . Each of the arresters starts by igniting a high-voltage pulse, formed individually for each arrester by

means of a pulse transformer. The control pulse on the ICU is fed by a coaxial cable from the pulse generator.

The operation of the laboratory unit is controlled via the control panel, which consists of a control unit (figure 2.9), parameter monitoring is carried out through the monitoring unit (Figure 2.10). As a synchronizing installation of the whole scheme, a six-channel pulse delay generator GI-1 is used (Figure 2.11) with a digital report.

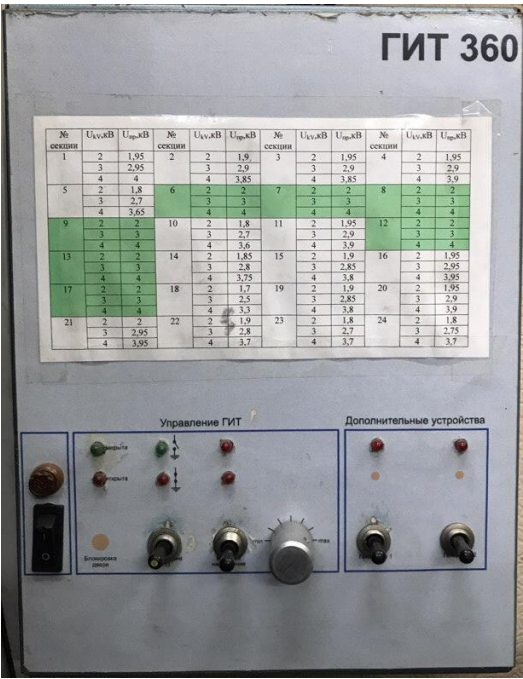


Figure 2.9 - Experimental installation control unit



Figure 2.10 - Control unit

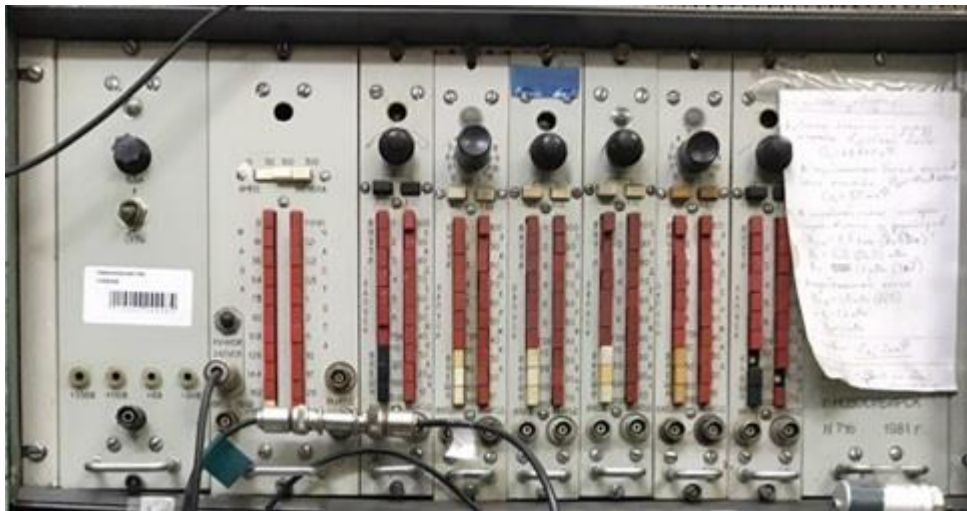


Figure 2.11 - Pulse current generator

2.4 Auxiliary equipment

The record system, which allows to determine the values of currents and voltages during experiments, consists of a set of devices. The current and voltage are recorded using two Tektronix TDS2012 oscilloscopes (Figure 2.12), which voltage values are obtained from the ohmic voltage dividers, and the current flowing through the collector and CMPA electrodes is measured by a Rogowski transformer. Such a transformer allows the recording of a proportional signal of the time-varying current value obtained with the used integrating RC circuit. Rogowski transformer has a number of advantages in measuring pulse current, such as: high linearity and low inertia, which allows us to record current pulses in a wide frequency range, lack of saturation at high currents, immunity to DC bias, low power consumption and low cost.



Figure 2.12 - Tektronix TDS2012 Oscilloscopes

In addition to the above auxiliary equipment, two cameras have been used in the experiments. The first camera (Figure 2.13) is a high-speed, to fix the dynamics of the flow of the plasma jet, a second is a web-type camera for monitoring the laboratory installation during the experiment.



Figure 2.13 - Photron high-speed camera

Moreover, computer equipment has been used to visualize, store and process information received by information cameras.

2.5 Process

The experiment begins with charging the capacitive accumulator to the required value of the voltage U . After closing the circuit shown in Figure 1.3, by means of controlled arresters (key K in Figure 1.3), the discharge current of the capacitor banks, which the energy was stored in is flowing along the contour. The load is inductive.

The moment of the key closure corresponds to the time $t = 0$ on the sweeps of the oscillograms of the voltage $u(t)$ and the current $i(t)$ shown in Fig. 2.14.

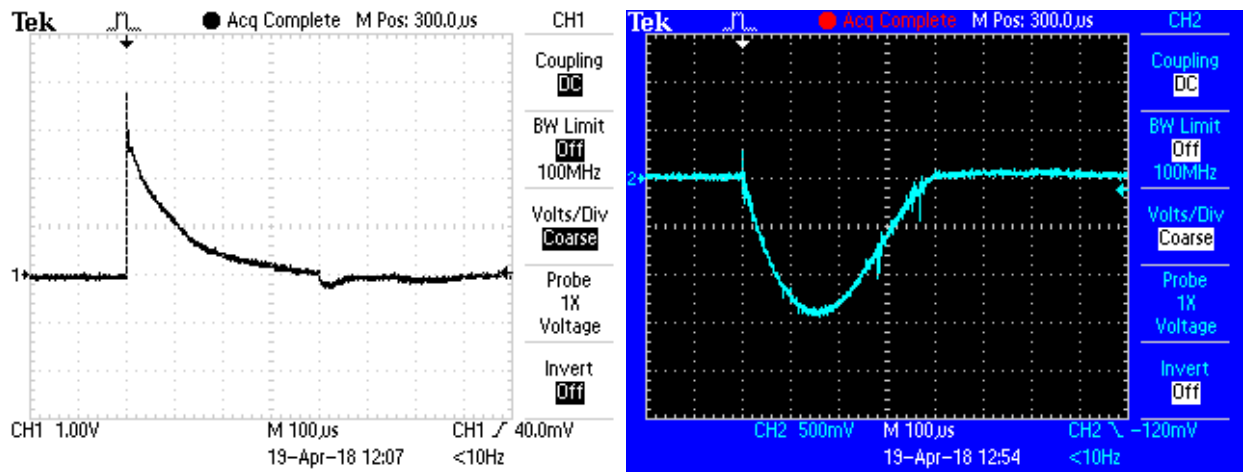


Figure 2.14 - Typical oscillograms of arc voltage and discharge current

After discharging the CES, a plasma flow is formed, due to the breakdown of the interelectrode gap. Through the plasma flows current I along the central electrode and the electrode-barrel. Due to the current flowing around the conductor (internal electrode), a magnetic field arises interacting with the current field, which flows along the plasma bridge, and creates a force that is directed to the opposite side of the places of current supply to the electrodes. Since the current is distributed in the medium, that force acts on the unit of volume: then to determine the force acting on the whole volume it is necessary to take the integral over volume A :

$$\vec{F} = \int_A \vec{j} \times \vec{B} dA.$$

This force is directed perpendicularly to the direction of current flow and to the magnetic field lines. The current loop of the plasma bridge tends to expand, namely, to increase the linear dimensions and to increase the propagation velocity in the coaxial system. A self-extending pinch discharge, which is a plasma cord, moves along the AC. That is, due to the simultaneous electrodynamic (conduction and induction) and electrothermal mechanisms, the process of converting electromagnetic energy into kinetic energy of the plasma occurs.

During the outflow and acceleration of plasma in the AC, electroerosion wear of the titanium surface occurs due to high temperatures at the places of arc closure on the surface of the AC. Next, the material obtained from the surface of the AC,

being in the current envelope of the discharge, undergoes a state change from solid to plasma, and, at currents equal to 10^5 amperes, accelerates to speeds equal to several kilometers per second in the form of a plasma electroerosive jet.

The process of plasmodynamic synthesis of titanium dioxide proceeds in the shock wave of a supersonic plasma jet. Photogram of the dynamics of the flow of a plasma supersonic jet.

From the front surface of the condensation of the shock head of the plasma, which expires at a supersonic speed, the product of synthesis (TiO_2) is sprayed in the liquid phase, and then the process of formation of crystalline ultradisperse particles proceeds. The dimensions of the crystals depend on the cooling and quenching conditions of the product, i.e., from the initial temperature and density of the medium, and also the speed of propagation of the plasma jet in the chamber-reactor space is important.

In our case, the synthesized product has a fairly wide range of particles in size, from micrometers to nanometers. This phenomenon is explained by the fact that the synthesis system is impulse and the parameters determining the particle sizes have a wide and sharp range. Thus, in the tail part of the pulsed plasma jet, the temperature and density of the plasma decrease.

A plasma jet containing erosive titanium with hypersonic speed expires in the volume of a sealed reactor chamber filled with oxygen at room temperature and pressure of 0.1 to 1.0 bar, after which, after some time, about 10 seconds, a BV opens between the CR and BC, in which a vacuum was created in advance. By opening the valve (BV), the lightest particles of TiO_2 powder are drawn into the buffer chamber.

Figure 2.15 shows a photograph of the BC after the experiment, in which the sprayed and precipitated TiO_2 powder is seen along the walls of the chamber.



Figure 2.15 - Buffer chamber after the experiment

2.6 Methods used to analyse products

The synthesized product of plasmodynamic synthesis, as well as samples of nanostructured ceramics, were studied without preliminary preparation by the following methods.

- Studies of the phase composition and crystal structure of the resulting powdery and compact materials were carried out by X-ray diffractometry (XRD) using a Shimadzu XRD 7000 diffractometer (CuK α radiation). X-ray structural analysis of the phase composition (SAR) was carried out using the PowderCell 2.0 program using the PDF4 + structural data base.

- The morphology of the powdered product and the ceramic was analyzed by SEM using a Quanta 200 3D microscope with an EDAX and Hitachi TM3000 attachment and transmission electron microscopy (TEM), including high resolution (HRTEM) microscopes from Philips CM12 and Jeol JEM2100F, respectively.

- Chemical composition was explored by scanning electron microscope Quanta 200 3D with an attachment of energy dispersive analysis (EDAX), as well as an EELS-technique based on recording the spectrum of electron energy losses. This technique is based on the transmission electron microscope Jeol JEM2010.

-Powders are annealed by Nabertherm LHT 02/18.

Conclusions on the work:

1. Developed and implemented in experimental conditions a new way of buffer separation of dispersed products plasmodynamic synthesis in the TiO_2 system directly during the process.

2. The method of buffer separation allows to separate a large fraction with particle sizes of about 10 microns and more from ultrafine fraction in sizes from 1 – 2 microns and less up to ~ 10 nm directly during the process of process.

3. It is experimentally shown that the mass of the ultrafine material transferred to the buffer chamber (BC) from the main chamber (MC), m_{BC} increases with the reduction of the time Δ to the opening of the bypass valve and the increase in the volume of the buffer chamber V_{BC} . Close to the optimal should be taken $\Delta t_k = 10$ seconds, which completely excludes the ingress of particles of large fraction in BC. At the same time more than 60% of the material of ultra-disperse fraction is transferred to BC if the volume of BC is more than 5 times greater than the volume of the main chamber V_{OK} .

4. It has been established that the mass percentage of the crystalline phase of the anatase aTiO_2 in the buffer chamber is always higher than in the main chamber. With regard to $V_{\text{BC}}/V_{\text{MC}} \geq 1.7$ and optimal $\Delta t_k = 10$ with the product in BK contains more than 70% of the aTiO_2 , which is almost preserved with an increase of Δt to ~ 60 C. In the main chamber there is a slight decrease to ~ 60% of the content of the aTiO_2 and increase in the share of rutile rTiO_2 . Indirectly, this indicates that anatase is the main material of the shallow fraction. The reason for some increase of the calculated average sizes of the coherent scattering areas (OCD) and reduction of internal microdistortions $\Delta d/d$ of the crystalline lattice of the phase of the aTiO_2 in the buffer chamber can be considered the increase of the time of stay of suspended particles in High temperature areas with the growth of Δt_k and additional heating during throttling during the process of moving to the buffer chamber.

5. By means of scanning and translucent electron microscopy it is established that the product of the buffer chamber consists mainly of spherical particles with a

block structure in sizes from ~ 10 nm to 200 nm, with an average size about 100 nm. Blocks are monocrystalline mainly with the structure of the anatase, as well as the structure rutile. Some data of electronic structural-phase analysis indicate the possibility of presence of both polymorphic modifications in the body of the same particle. It is shown that in ultra-dispersed powders are present in a small number shapeless Submicron objects consisting of the material with the structure rutile.

Список литературы

1. Simons, P.Y. The structure of TiO_2 II, a high-pressure phase of TiO_2 / Y.P. Simons, F. Dacheville // *Acta Crystallographica*. - 1967. - V.23. - P.334-336
2. Mo, S. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase and brookite / S. Mo, W. Ching // *Physical Review B*. - 1995. - V. 51, №19. - P. 13023-13032.
3. Hengzholg, Z. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania / Z. Hengzholg, J. F. Banfield // *Journal of Material Chemistry*. - 1998. - V.8, №9. - P. 2073-2076.
4. Васильева, К.Л. Изучение фазовых превращений в поверхностном слое диоксида титана / К.Л. Васильева, О.М. Ищенко, Н.В. Захарова и др. // *Журнал прикладной химии*. - 2009. - Т. 82, №5. - С. 731-736.
5. Zhang, H. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania / H. Zhang, J. F. Banfield // *J. Mater. Chem.* – 1998. – V. 8, N. 9. – P. 2073-2076.
6. Hwu, Y. X-ray absorption of nanocrystal TiO_2 / Y. Hwu, Y. D. Yao, N. F. Cheng, C. Y. Tung, H. M. Lin // *Nanostruct. Mater.* – 1997. – V. 9, N. 1-8. – P. 355-358.
7. Ye, X. Thermoanalytical characteristic of nanocrystalline brookite-based titanium dioxide / X. Ye, J. Sha, Z. Jiao, L. Zhang // *Nanostruct. Mater.* – 1997. – V. 8, N. 7. – P. 919-927
8. Kominami, H. Synthesis of brookite-type titanium oxide nano-crystals in organic media / H. Kominami, M. Kohno, Y. Kera // *J. Mater. Chem.* – 2000. – V. 10. – P. 1151 -1156.
9. Zhang, H. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO_2 / H. Zhang, J. F. Banfield // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – V. 104, N. 15. – P. 3481-3487.
10. Kim, D.H. Effect of ultrasonic treatment and temperature on nanocrystalline TiO_2 / D.H. Kim, H.W. Ryu, J.H. Moon, J. Kim // *J. Power Sources*. 2006. – V. 163, N. 1. – P. 196-200

11. Fujishima, A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode / A. Fujishima, K. Honda // Nature. - 1972. - V. 238. - P. 37-38.
12. Zhu, J. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production // J. Zhu, M. Zach / Current opinion in colloid interface science. - 2009. - V. 14. - P. 260-269
13. Jeon, M.-K. Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase and rutile forms of Cu-TiO₂ / M.-K. Jeon, J.-W. Park, M. Kang // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - 2007. - V. 13, № 1. - P. 84-91
14. Jing, D. Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: from fundamental study to pilot demonstration / D. Jing, L. Guo, L. Zhang // International Journal of Hydrogen Energy. - 2010. - № 35. - P. 7087-7097.
15. Шапоров, А.С. Быстрый микроволновый синтез оксида цинка в солевых матрицах / А.С. Шапоров, В.В. Загоржевский, О.С. Полежаева и др. // Альтернативная энергетика и экология. - 2007. - №1. - С. 44-47.
16. Каримов, О.Х. Применение СВЧ-излучения при приготовлении металлоксидных катализаторов / О.Х. Каримов, Р.Р. Даминев, Л.З. Касьянова // Технические науки. - 2013. - №4. - С. 801-805.
17. Николаенко, И.В. Получение ультра и нанодисперсного оксида титана микроволновым нагревом его гидроксида / И.В. Николаенко, Г.П. Швейкин // Материалы Второй Всероссийской конференции по наноматериалам "Нано 2007", Россия. - Новосибирск, 2007. - С. 69
18. Свиридов, Д.В. Фотохимический, сольвотермический и сонохимический синтез нано- и мезо структурных материалов / Д.В. Свиридов // Вестник БГУ. - 2011. - №3. - С. 12-15
19. Perkas, N. Sonochemically prepared high dispersed Ru/TiO₂ mesoporous catalyst for partial oxidation of methane to syngas / N. Perkas, Z. Zhong, L. Chen et al. // Catalysis Letters. - 2005. - V. 109. - P. 9-14
20. Kasap, S. Preparation of TiO₂ nanoparticles by sonochemical method isotherm, thermodynamic and kinetic studies on the sorption of strontium / S. Kasap,

H. Tel, S. Piskin // Journal of Radianalytical and Nuclear Chemistry. - 2011. - V. 289. - P. 489-495

21. Cheng, H. Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles / H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao et al. // Chemistry of Materials. -1995. - V.7. - P. 663-671.

22. Yin, H. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂ / H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura // Journal of Material Chemistry. - 2001. - V. 11.- P. 1694-1703.

23. Шабанова, Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А.Шабанова, П.Д.Саркисов.-М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. - 208 с.

24. Kamal, M.S. Synthesis and characterization of catalytic titanias via hydrolysis of titanium (IV) isopropoxide / M.S. Kamal, T. Baird, M.I. Zaki et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 1998. - V.132. - P. 31-44.

25. Bessekhoud, Y. Synthesis of photocatalytic TiO₂ optimization of the preparation conditions / Y. Bessekhoud, D. Robert, J. V. Weber // J. Photochem. Photobiol. A – 2003. – V. 157, N.1. – P. 47-53.

26. Oskam, G. The Growth Kinetics of TiO₂ Nanoparticles from Titanium(IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio / G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, P. C. Searson // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107, N. 8. – P. 1734-1738.

27. Sugimoto, T. Preparation of monodispersed colloidal particles / T. Sugimoto // AdV. Colloid Interface Sci. – 1987. – V. 28. – P. 65-108

28. Anderson, M. A. Titania and alumina ceramic membranes / M. A. Anderson, M. J. Gieselmann, Q. Xu // J. Membr. Sci. – 1988. – V. 39, N. 3. – P. 243-258.

29. Barringer E. A. High-purity, monodisperse TiO₂ powders by hydrolysis of titanium tetratethoxide. 2. Aqueous interfacial electrochemistry and dispersion stability / E. A. Barringer, H. K. Bowen // Langmuir – 1985. – V. 1, N. 4. – P. 420-428.

30. Vorkapic, D. Reversible Agglomeration: A Kinetic Model for the Peptization of Titania Nanocolloids / D. Vorkapic, T. Matsoukas // J. Colloid Interface Sci. – 1999. – V. 214, N.2. – P. 283- 291.
31. Peng, T. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity / T. Peng, D. Zhao, K. Dai et al. // Journal of Physical Chemistry B. - 2005. - V. 109. - № 11. - P. 4947-4952
32. Oskam, G. The Growth Kinetics of TiO₂ Nanoparticles from Titanium(IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio / G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, P. C. Searson // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107, N. 8. – P. 1734-1738.
33. Chemseddine A., Moritz T. Nanostructuring titania: control over nanocrystal structure, size, shape, and organization // Eur. J. Inorg. Chem. – 1999. – V. 1999, N.2. – 235-245.
34. Sugimoto, T. Preparation of monodispersed colloidal particles / T. Sugimoto // Adv. Colloid Interface Sci. – 1987. – V. 28. – P. 65-108
35. Sugimoto, T. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method: 4. Shape control / T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu // J. Colloid Interface Sci. – 2003. – V. 259, N. 1. – P. 53-61.
36. Chemseddine A., Moritz T. Nanostructuring titania: control over nanocrystal structure, size, shape, and organization // Eur. J. Inorg. Chem. – 1999. – V. 1999, N.2. – 235-245.
37. Zhang, H. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania / H. Zhang, J. F. Banfield // J. Mater. Chem. – 1998. – V. 8, N. 9. – P. 2073-2076.
38. Zhang, H. Preparing Single-Phase Nanocrystalline Anatase from Amorphous Titania with Particle Sizes Tailored by Temperature / H. Zhang, M. Finnegan, J. F. Banfield // Nano Lett. – 2001. – V. 1, N. 2. – P. 81-85.
39. Znaidi, L. A semi-continuous process for the synthesis of nanosize TiO₂ powders and their use as photocatalysts / L. Znaidi, R. Seraphimova, J. F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, C. Pommier // Mater. Res. Bull. – 2001. – V. 36, N. 5-6. – P. 811-825.

40. Anderson, M. A. Titania and alumina ceramic membranes / M. A. Anderson, M. J. Gieselmann, Q. Xu // *J. Membr. Sci.* – 1988. – V. 39, N. 3. – P. 243-258.
41. Barringer E. A. High-purity, monodisperse TiO₂ powders by hydrolysis of titanium tetratethoxide. 2. Aqueous interfacial electrochemistry and dispersion stability / E. A. Barringer, H. K. Bowen // *Langmuir* – 1985. – V. 1, N. 4. – P. 420-428.
42. Vorkapic, D. Reversible Agglomeration: A Kinetic Model for the Peptization of Titania Nanocolloids / D. Vorkapic, T. Matsoukas // *J. Colloid Interface Sci.* – 1999. – V. 214, N.2. – P. 283- 291.
43. Kim, K. D. Applying the Taguchi method to the optimization for the synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis of TEOT in micelles / K. D. Kim, S. H. Kim, H. T. Kim // *Colloids Surf. A* – 2005. – V. 254, N. 1-3. – P. 99-105.
44. Li, G. L. Synthesis of nanometer-sized TiO₂ particles by a microemulsion method / G. L. Li, G. H. Wang // *Nanostruct. Mater.* – 1999. – V. 11, N. 5. – P. 663-668.
45. Lim, K. T. Synthesis of TiO₂ Nanoparticles Utilizing Hydrated Reverse Micelles in CO₂ / K. T. Lim, H. S. Hwang, W. Ryoo, K. P. Johnston // *Langmuir* – 2004. – V. 20, N.6. – P. 2466-2471.
46. Lin, J. Hot-Fluid Annealing for Crystalline Titanium Dioxide Nanoparticles in Stable Suspension / J. Lin, Y. Lin, P. Liu, M. J. Meziani, L. F. Allard, Y. P. Sun // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, N. 38. – P. 11514-11518.
47. Zhang, D. Formation of crystalline nanosized titania in reverse micelles at room temperature / D. Zhang, L. Qi, J. Ma, H. Cheng // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12. – P. 3677-3680.
48. Cozzoli, P. D. Photocatalytic activity of organic-capped anatase TiO₂ nanocrystals in homogeneous organic solutions / P. D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza, M. L. Curri, A. Agostiano // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2003. – V. 23, N. 6-8. – P. 707-713.

49. Blake, D. M. Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells / D. M. Blake, P. C. Maness, Z. Huang, E. J. Wolfrum, J. Huang, W. A. Jacoby // Sep. Purif. Methods. – 1999. – V. 28, N. 1. – P. 1-50.
50. Li, L. Photocatalytic ozonation of dibutyl phthalate over TiO₂ film / L. Li, W. Zhu, L. Chen, P. Zhang, Z. J. Chen // Photochem. Photobiol. A. – 2005. – V. 175, N. 2-3. – P. 172-177.
51. Bozzi, A. Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO₂-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature / A. Bozzi, T. Yuranova, J. Kiwi // J. Photochem. Photobiol. A. – 2005. – V. 172, N. 1. – P. 27-34.
52. Ohko, Y. Photoelectrochemical Anticorrosion and Self-Cleaning Effects of a TiO₂ Coating for Type 304 Stainless Steel / Y. Ohko, S. Saitoh, T. Tatsuma, A. Fujishima // J. Electrochem. Soc. – 2001. – V. 148, N. 1. – P. B24-B28.
53. Zhang, X. T. Self-Cleaning Particle Coating with Antireflection Properties / X. T. Zhang, O. Sato, M. Taguchi, Y. Einaga, T. Murakami, A. Fujishima // Chem. Mater. – 2005. – V. 17, N. 3. – P. 696-700.
54. Meng, S. Tuning Solid Surfaces from Hydrophobic to Superhydrophilic by Submonolayer Surface Modification / S. Meng, Z. Y. Zhang, E. Kaxiras // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V. 97. – P. 036107-4.
55. Gu, Z. Z. Patterning of a Colloidal Crystal Film on a Modified Hydrophilic and Hydrophobic Surface / Z. Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – V. 41, N. 12. – P. 2067- 2070.
56. Takata, Y. Boiling and Evaporation from a Superhydrophilic Surface / Y. Takata, S. Hidaka, J. M. Cao, K. Tanaka, M. Masuda, T. Ito, T. Watanabe, M. Shimohigoshi // Therm. Sci. Eng. – 2000. – V. 8, N. 6. – P. 33-43.
57. Feng, X. The Fabrication and Switchable Superhydrophobicity of TiO₂ Nanorod Films / X. Feng, J. Zhai, L. Jiang // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – V. 44, N. 32. – P. 5115-5118

58. Thurnauer, M.C. Surface Modification of TiO_2 : Correlation between Structure, Charge Separation and Reduction Properties / M.C. Thurnauer, L.M. Tiede, T. Rajh // *Acta Chem. Scandinavica*. – 1997. – V. 51. – P. 610-618
59. Thurnauer, M.C. Surface Modification of TiO_2 : Correlation between Structure, Charge Separation and Reduction Properties / M.C. Thurnauer, L.M. Tiede, T. Rajh // *Acta Chem. Scandinavica*. – 1997. – V. 51. – P. 610-618.
60. Chen, H.-J. Chelation and solvent effect on the preparation of titania colloids / H.-J. Chen, L. Wang, W.-Y. Chiu // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – V. 101. № 1. – P. 12-19.
61. Yang, P. Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework / P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky // *Chem. Mater.* – 1999. – V. 11, N. 10. – P. 2813-2826.
62. Gratzel, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells / M. Gratzel // *J. Photochem. Photobiol. A*. – 2004. – V. 164, N. 1-3. – P. 3-14.
63. Mor, G. K. Enhanced Photocleavage of Water Using Titania Nanotube Arrays / G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C.A. Grimes // *Nano Lett.* – 2005. – V. 5, N. 1. – P. 191-195.
64. Khan, S. U. M. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n- TiO_2 / S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Jr. Ingler // *Science*. – 2002. – V. 297, N. 5590. – P. 2243-2245.
65. Matsumoto, Y. Electrochemical approach to evaluate the mechanism of photocatalytic water splitting on oxide photocatalysts / Y. Matsumoto, U. Unal, N. Tanaka, A. Kudo, H. Kato // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177, N. 11. – P. 4205-4212.
66. Kawahara, K. Electron transport in silver-semiconductor nanocomposite films exhibiting multicolor photochromism / K. Kawahara, K. Suzuki, Y. Ohko, T. Tatsuma // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7, N. 7. – P. 3851-3855.

67. He, T. Comparison between the effects of TiO_2 synthesized by photoassisted and conventional sol–gel methods on the photochromism of WO_3 colloids / T. He, Y. Ma, Y. Cao, H. Liu, W. Yang, J. Yao // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – V. 279, N. 1. – P. 117-123.
68. Feng, Y. Research progress of low-temperature SCS DeNO_x catalysts / Y. Feng, Sh. Liu, Ch. Chen, H. Zhao, Y. Xu // Appl/ Mechanics and Materials – 2013. – V. 320. – P. 629-638.
69. Приказ №5994 от 25.05.2016. Должностные оклады профессорско-преподавательского состава, ТПУ.
70. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 27.12.2018)
71. ИНСТРУКЦИЯ по охране труда при проведении работ на установке плазмодинамического синтеза на базе КМПУ с электропитанием от емкостного накопителя энергии.
72. ГОСТ 12.0.003-2015 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
73. СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95*
74. ГОСТ Р 55710-2013. Освещение рабочих мест внутри зданий. Нормы и методы измерения.
75. ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.
76. ГОСТ 12.1.036-81 ССБТ. Шум. Допустимые уровни в жилых и общественных помещениях.
77. ГОСТ 12.1.012-2004 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вибрационная безопасность. Общие требования
78. ГОСТ 12.4.011-89 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства защиты работающих. Общие требования и классификация
79. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

80. СНиП 2.04.05-86. Строительные нормы и правила. Отопление, вентиляция и кондиционирование.
81. СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений»
82. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
83. ГОСТ 12.2.062-81 ССБТ. Оборудование производственное. Ограждения защитные.
84. ПУЭ п. 1.1.13. Классификация помещений по электробезопасности.
85. ГОСТ 12.1.030-81 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление (с Изменением N 1)
86. НПБ 105-03 Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности
87. Постановление Правительства РФ от 25.04.2012 N 390 О противопожарном режиме
88. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 "Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий" (с изменениями на 15 марта 2010 года)
89. ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты